

国际信息工程先进技术译丛

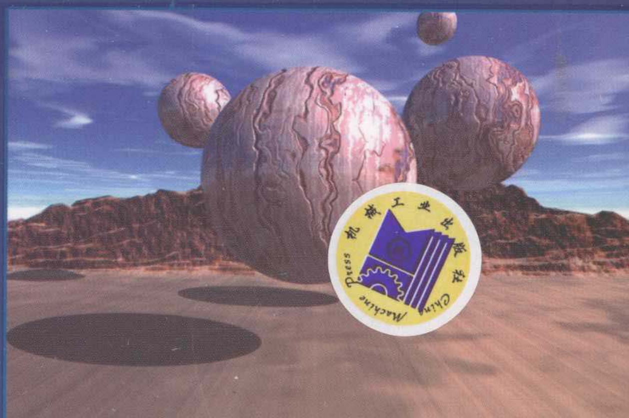
Springer

纳米封装
——纳米技术与电子封装

Nanopackaging
Nanotechnologies and Electronics Packaging

（美） James E. Morris 编

罗小兵 陈明祥 译





机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS

国际信息工程先进技术译丛

纳米封装——

纳米技术与电子封装

（美）James E. Morris 编

罗小兵 陈明祥 译



机械工业出版社

本书汇集了纳米封装领域主要专家学者的最新研究成果，内容丰富，全面深入，几乎涵盖了纳米封装领域的所有方面，如材料制备、材料性能、表面改性、工程应用、数学模拟和超越摩尔定律的技术问题等。

本书为电子封装领域的从业者和研究人员提供了一份及时而重要的技术资料。

Translation from the English language edition:“Nanopackaging: Nanotechnologies and Electronics Packaging” by James E. Morris (Eds).

本书版权登记号：图字 01-2011-0496 号

图书在版编目（CIP）数据

纳米封装：纳米技术与电子封装/（美）莫里斯（Morris, J. E.）编；罗小兵，陈明祥译. —北京：机械工业出版社，2012. 11

（国际信息工程先进技术译丛）

书名原文：Nanopackaging Nanotechnologies and Electronics Packaging

ISBN 978-7-111-40036-3

Ⅰ.①纳… Ⅱ.①莫…②罗…③陈… Ⅲ.①纳米技术－应用－电子技术－封装工艺－研究 Ⅳ.①TB303②TN05

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2012）第 241402 号

机械工业出版社（北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037）

策划编辑：王 欢 责任编辑：王 欢

版式设计：霍永明 责任校对：陈延翔

封面设计：马精明 责任印制：杨 曦

北京中兴印刷有限公司印刷

2013 年 1 月第 1 版第 1 次印刷

169mm×239mm · 31.25 印张 · 642 千字

0 001—2 500 册

标准书号：ISBN 978-7-111-40036-3

定价：99.00 元

凡购本书，如有缺页、倒页、脱页，由本社发行部调换

电话服务	网络服务
社服务中心：(010)88361066	教材网：http://www.cmpedu.com
销售一部：(010)68326294	机工官网：http://www.cmpbook.com
销售二部：(010)88379649	机工官博：http://weibo.com/cmp1952
读者购书热线：(010)88379203	封面无防伪标均为盗版

译 者 序

电子封装是指从芯片到器件或系统的全工艺过程，其主要作用是提供机械支撑、散热与保护，实现电源与信号的连接，从而发挥器件功能。芯片只有经过封装才能成为产品，投入使用。封装作为一项市场需求量大，投资收益快、发展迅速的高新技术，成为发展中国家进军半导体产业的捷径，我国也不例外。据统计，我国封装业一直占据着半导体产业的半壁江山，是半导体产业链中最具规模、最先发展的一个行业。随着电子产品朝着高性能、多功能、高可靠、小型化、便携化以及低成本方向发展，对电子封装技术提出了新的要求。

纳米技术是指特征尺寸在纳米量级（0.1~100nm）的材料和加工技术。实际上，纳米技术并非简单地降低尺寸，当材料尺寸减小到纳米量级后，会表现出的一些奇特的物理效应，如表面效应、小尺寸效应和量子尺寸效应等。纳米技术发展的动力很多，其中之一是纳米尺度下材料性能的变化，这种变化可用于解决目前电子封装中存在的问题，并为将来的纳米电子封装提供新思路。作为纳米技术与电子封装的有机结合和具体应用，纳米封装技术近年来取得了飞速发展，成为近期电子封装领域的一大研究热点。例如，利用纳米金属颗粒熔点降低的特性，制备新型的纳米导电胶和高热导率的热界面材料；利用碳纳米管（CNT）优良的导热、导电和机械性能，将其应用于功率器件散热和纳米互连等。具体而言，纳米封装技术主要包括两个方面：1）纳米材料（包括纳米颗粒、碳纳米管、纳米线等）在封装中的应用；2）纳米加工技术（如纳米自组装、纳米压印等）在封装过程中的应用。

本书英文原版《Nanopackaging: Nanotechnologies and Electronics Packaging》是目前纳米封装领域的一本重要著作。原书作者 James E. Morris 是美国波特兰大学教授，近年来一直从事电子封装技术的研发和教学工作。本书详细收录了国际知名学者近年来在纳米封装领域的最新研究成果。本书第1章首先对纳米封装技术进行了简单介绍；第2~4章通过具体实例，介绍了纳米封装中的计算机模拟和分子动力学模拟技术；第5~14章详细介绍了纳米金属颗粒和纳米材料的制备、特性及其在封装中的应用，具体包括纳米导电胶、纳米颗粒填充 PWB、纳米颗粒制备底部填充料、金属焊料中添加纳米材料等；第15~19章涉及了碳纳米管（CNT）制备、特性及其在电子封装中的应用；第20、21章论述了纳米线的应用和基础问题；最后，第22、23章则介绍了纳米电子封装技术。难能可贵的是，本书大多数章节都围绕作者各自的研究领域，并在每章结尾都给出了大量的参考文献，为读者参考国外纳米封装技术研究情况提供了全面的背景资料。

本书由罗小兵和陈明祥负责翻译、审校和协调工作。全书翻译工作的具体分工

如下：罗小兵负责翻译第 1 ~14 章和第 21、23 章，陈明祥审校；陈明祥负责翻译第 15 ~20 章，罗小兵审校。

本书是在 Springer 出版社的授权和机械工业出版社的委托下翻译的，在此对他们所给予的信任表示感谢。感谢华中科技大学机械学院刘胜教授对全书翻译工作的支持。感谢机械工业出版社牛新国社长和王欢编辑等有关人员的辛勤劳动，在他们的帮助下，本书得以顺利出版。

因翻译和学术水平有限，书中肯定有错译、误译和不当之处，恳请广大读者给予批评指正。

译　者

2012 年 11 月

原 书 序

几年前，当半导体技术越过100nm这一技术节点向更小的尺度发展时，半导体技术便进入了纳米技术时代。现在，半导体行业正在大量使用65nm技术的晶圆，而45nm技术的晶圆已在生产之中，32nm技术的晶圆已处于开发阶段。虽然早在几年前，我们已经听到了“摩尔定律已经达到其实际极限”的种种预言，但事实证明，这些预言并不正确。据相关预测，在纳米技术达到CMOS器件缩小的基本物理极限之前，纳米技术继续向前发展的势头仍不会减弱。

消费者正在成为电子产品的主导力量。现代半导体工业已经明白，消费产品市场除了受CMOS器件缩小的推动外，还受很多因素驱动。集成多种类型的电路和元器件，如微机电系统、光电子电路和生化传感器等，能实现电子产品的功能多样化，这为电子产品设计者提供了丰富的功能选择，以满足消费者的各类需求和口味。电子产品功能的多样化，同其成本、重量、尺寸、流行款式、外观和上市时间等共同作用，使其在市场上显得与众不同。目前，有两大技术方向，通常被称为“遵循摩尔定律”和“超越摩尔定律”。

封装是将半导体器件转变成最终功能产品的最后一项制造工艺。它可提供信号传送、功率输入和电压控制所需的电气连接，同时也可提供保障产品可靠性所需的散热和物理保护。封装决定了最终产品的尺寸、重量和形状，且封装架构和封装设计能将电子产品的多样化功能变为现实。在先进器件技术和需求旺盛的消费市场的崭新规划蓝图中，封装不是推动因素，就是限制因素。旺盛的市场需求已导致各种创新以前所未有的速度涌现。设计理念、封装架构、材料、制造工艺、设备和系统集成技术，都时刻处于快速革新之中。

材料是封装技术的核心。封装材料显著影响着封装元器件的性能、可靠性和可用性及封装的总成本。在“遵循摩尔定律”和“超越摩尔定律”的驱动下，封装材料面临重重挑战，它不仅要满足下一代元器件的传统封装要求，还要满足下述新型封装形式的封装要求：如系统级封装（System in Package，SiP）、圆片级封装、集成无源器件（Integrated Passive Device，IPD）、硅穿孔（Through Silicon Via，TSV）、芯片和晶圆堆叠、三维封装、射频、微电子机械系统、物理传感器、化学传感器和生物传感器及光电子应用等。通常认为，目前使用的封装材料将难以满足未来的封装需求。特别是复杂的SiP结构。在SiP结构中，热量集中、高电流及机械应力等问题通常会出现在很薄的芯片上，且SiP结构的尺寸正在日益缩小，因此现有的材料和制造工艺往往无法满足复杂SiP结构的电学、热学和机械性能要求。

纳米材料和纳米技术则有望在不久的将来为封装技术所面临的挑战提供重要的

解决方案。碳纳米管、纳米线和纳米颗粒的电学、热学和机械性能远远优于现有材料。它们同时也激发工程师和科学家的想象力。如何利用纳米材料的独特物理性能来设计和开发下一代封装材料及其加工工艺和应用技术，是电子封装领域的重要课题。

碳纳米管能否在下一代小尺寸热界面材料中占有一席之地，解决热量集中问题并从芯片上带走更多热量？如何利用碳纳米管的电学性能来开发下一代的高密度封装技术？纳米颗粒在新一代无源器件中将扮演怎样的角色？如何利用高分子技术来设计具有特殊的电学、热学和机械性能的聚合物材料，以满足封装功能的需要？可以预见，随着纳米材料与技术的进步，所有开发的新型材料都将会被用于封装结构，以获得更高功率、更高连接密度和全新的封装类型，如嵌入式和集成无源器件、堆叠减薄芯片、晶圆级工艺、TSV、MEMS、新型传感器和医疗与生物芯片等。

本书汇集了业界主要专家学者全面深入的文献综述。其内容丰富，几乎涵盖了本领域的所有方面，如材料制备、材料性能、表面改性、工程应用、数学模拟和超越摩尔定律的技术问题等。本书为电子工业领域的从业者和研究人员提供了一份及时而重要的技术资料。

本书的编者是美国电气与电子工程师协会（Institute of Electrical and Electronics Engineer，IEEE）纳米技术委员会的成员，许多撰稿人都是美国电气与电子工程师协会封装与制造技术分会的会员。他们及时提出了这一重要议题，这为电子封装及其材料的发展做出了卓越贡献，应向他们表示祝贺！

William T. Chen

于美国加州圣克拉拉市

原书前言

在过去的四十多年里，摩尔定律已经有效地预言了CMOS技术的发展进程。在此期间，半导体器件的尺寸逐渐缩减至毫米、微米直至纳米。随着CMOS的尺寸持续减小至20nm，尽管有许多像马克·吐温的作品一样极度夸张的预言认为这会是摩尔定律的极限，但是摩尔定律仍将显现出持续的生命力。然而，当在原子级尺寸上无法构建物理器件结构时，摩尔定律的极限就会到来。针对这一问题，尽管已有相关研究，但是目前摩尔定律还没有十分确定的下一代继承技术。甄别继承技术的一个重要因素就是，它必须同时考虑封装技术和可靠性设计。然而，封装设计又取决于基本元器件的本质特性，因此找出这项技术的过程进入了一个循环过程。

然而，几乎在所有科学与工程领域，纳米技术都得到了迅猛发展，并已经在为封装材料和技术提供新方法；这些方法应该是成熟的，并兼容下一代电子元器件，如单电子晶体管、自旋电子器件、碳纳米管晶体管、分子电子组件，或是其他一些尚未想到的东西。

虽然纳米电子元器件的商业活力这个不确定因素延缓了纳米电子元器件封装技术的发展，但是纳米技术的发展已经可以解决当前微电子系统封装的一些问题。这在许多会议演讲上都有详细的介绍，例如在IEEE电子元器件及技术年会上。

然而，许多纳米技术领域的专家并没有意识到纳米技术在电子封装上应用的可能性，而许多封装工程师对纳米级材料和元器件的潜力并不熟悉。本书意在架起两者之间的桥梁，第1章通过对文献的综述介绍了此领域的工作。

接下来的三章论述了纳米封装中的计算机建模技术。在第2章，Bailey等人提出了高水平的建模技术，并通过现在和未来的封装中纳米建模的许多例子来支持其提出的建模技术。这些例子包括纳米印制、焊膏印制、微波加热、底部填充胶和各向异性导电薄膜。Fan和Yuen编写的第3章及O. van der Sluis等人编写的第4章都聚焦于分子建模技术，特别是界面分析所需的建模技术，还讨论了分子建模技术在碳纳米管热特性、湿度扩散、热循环和脱层失效等方面的应用。他们意在通过纳米级模拟来了解封装的宏观性能，并强调模拟软件间能传递不同尺寸下的模拟结果的必要性。

之后，本书的大部分章节自然地分为纳米颗粒和碳纳米管的应用两大部分。

在第5章，Morris概述了金属纳米颗粒的基本特性，同时介绍了熔点降低、库仑阻塞、界面扩散效应、光吸收、烧结等内容。本章的参考文献有意包括了许多纳米技术的早期研究成果。这意在说明，尽管近十年人们对纳米技术的研究兴趣和资金投入激增，然而在此之前人们就已经做了许多的相关工作。

在第6章，Hayashi等人介绍了纳米颗粒的制备方法，他们专注研究一种生态友好的声化学技术。其他制备方法将在其他章节（第7章和第14章）简略论述。

接下来的三章论述了纳米技术在无源器件上的应用，这些器件正作为嵌入式器件嵌入在基板中。在第7章，Lu和Wong论述了基于纳米颗粒的高介电薄膜的发展，同时讨论了金属和铁电纳米颗粒对材料性能的影响。金属纳米颗粒含量高时，金属陶瓷（陶瓷金属或聚合物金属）材料会转变为电阻。早在几十年前，金属陶瓷就已被用作电阻，并广泛应用于许多场合。在第8章，Wu和Morris解释了激活隧穿和渗流这两种纳米效应相互平衡的基本原理。在第9章，Jha等人补充说明了纳米颗粒在电感和天线等无源器件中的应用，而对于便携式无线系统而言，电感和天线是必不可少的。尽管这些器件的尺度通常在微米级，却具有纳米尺度的特征，如尺寸效应、表面粗糙度和纳米颗粒的材料特性等（其性能并不符合经典理论）。

第10~12章的内容构成一体。Lu等人编写的第10章介绍了各向同性导电胶的纳米工程，其内容包括纳米颗粒添加剂（即低温纳米烧结、CNT添加剂等）和表面增强处理。Das和Egitto等编写的第11章着眼于印制线路板（Printed Wire Board，PWB）的微穿孔，特别是含有纳米颗粒的填料。在第12章，Felba和Schäfer描述了采用纳米颗粒的PWB线路互连技术的发展，包括可印制电路解决方案的进展和纳米银的烧结（或激光烧结）。

研究者试图探寻在焊料中加入纳米颗粒或者碳纳米管（Carbon Nano Tube，CNT）的好处，这并不奇怪，因为焊接是电路组装的核心技术。事实证明，钴、镍或铂的纳米颗粒能有效地限制金属间化合物的生长，进而能降低了焊点中脆性断裂引起的机械失效的影响。这些及其他一些内容由Amagai在第13章介绍。

在第14章，Lall等人描述了如何利用陶瓷纳米颗粒添加剂来降低底部填充胶的热膨胀系数。第14章是关于纳米颗粒方面内容的最后一章。为了模拟这种效应，他们还考虑了随机分布、粘弹性等问题。

来自同一研究小组的两位研究人员在各自编写的章节介绍了有关CNT的内容。Yadav等人在第15章综述了CNT的各种制备技术；Kunduru等人在第16章介绍了CNT的基本性能、表征和应用，他同时提供了部分器件研究的基本知识。这些研究与本书相关研究类似。

在第17章，Liu和Wang介绍了高热导率的CNT微通道冷却器。他们也论述了CNT凸块的热导性，以及一种含有金属纳米颗粒的新型电纺型热界面材料。

CNT的高导电性表明，CNT-聚合物复合材料可用作轻质电磁屏蔽材料，Cheng等人在第18章中展示了他们对该技术的有效性所进行的研究。

与第13章相呼应，在第19章Kumar等人详述了把CNT加入锡-铅共晶物和无铅焊料的效果，他们认为通过这一方法能提高人们所感兴趣的各项性能参数。

在第20章，Fielder等人将主题由CNT转到纳米线，并通过广泛的文献综述涵盖了纳米线的应用和基础问题。

接着，在第 21 章 Ma 介绍了一种新型的应力工程悬臂梁技术，并以此制备了独立支撑的互连线（或弹簧）。在第 21 章，为了说明纳米级结构，先论述了微米级结构。

目前，很少有文献来论述 CMOS 缩小极限（45nm 或更低）下的具体封装问题，或未来革新性的纳米电子技术。在第 22 章，Mallik 等人致力于探讨 CMOS 尺寸缩小的问题，同时从历史角度对纳米级 COMS 的挑战提供了观点和分析，也提出了对未来的预测。

本书结束于第 23 章，Zhang 以自上而下的广阔视角概述了半导体器件工业由微米电子到纳米电子的发展方向，同时也介绍了除 CMOS 集成外“遵循摩尔定律”和“超越摩尔定律”的其他应用。

尽管本书的绝大部分章节都专注于作者的相应研究领域，但在章末都列出大量的参考文献。本书意在提供各个研究领域的综述，通常也会就某一问题进行深入讨论，也特别为那些感兴趣的读者提供了未来继续学习的资源。希望本书能激发起您的兴趣。

James E. Morris
于美国俄勒冈州波特兰市

撰稿人

Mohammad Alam
School of Computing and Mathematical Sciences, University of Greenwich,
Old Royal Naval College, Greenwich, London SE10 9LS, UK
M.O.Alam@gre.ac.uk

Masazumi Amagai
Tsukuba Technology Center, Texas Instruments, 17 Miyukigaoka,
Tsukuba-shi, Ibaragi-ken 305-0841 Japan
amai@ti.com

Chris Bailey
School of Computing and Mathematical Sciences, University of Greenwich,
Old Royal Naval College, Greenwich, London SE10 9LS, UK
c.bailey@gre.ac.uk

Swapan K. Bhattacharya
School of Electrical and Computer Engineering, Georgia Institute of Technology,
Atlanta, GA 30332, USA
swapan@ece.gatech.edu

Chia-Ming Chang
Institute of Electro-Optical Engineering, National Sun Yat-sen University,
Kaohsiung 80424, Taiwan, ROC
d9135805@student.nsysu.edu.tw

Wood-Hi Cheng
Institute of Electro-Optical Engineering, National Sun Yat-sen University,
Kaohsiung 80424, Taiwan, ROC
whcheng@mail.nsysu.edu.tw

Jin-Chen Chiu
Institute of Electro-Optical Engineering, National Sun Yat-sen University,
Kaohsiung 80424, Taiwan, ROC
m933050043@student.nsysu.edu.tw

Rabindra N. Das
Endicott Interconnect Technologies, Inc., 1093 Clark Street, Endicott,
New York, NY 13760, USA
rabindra.das@eitny.com

Frank D. Egitto
Endicott Interconnect Technologies, Inc., 1093 Clark Street, Endicott, New York,
NY 13760, USA
egittofd@eitny.com

Haibo Fan
Department of Mechanical Engineering, Hong Kong University of Science and Technology, Clearwater Bay, N.T., Hong Kong
mehaibo@ust.hk

Jan Felba
Faculty of Microsystem Electronics and Photonics, Wroclaw University of Technology, ul. Janiszewskiego 11/17, 50-372 Wroclaw, Poland
Jan.Felba@pwr.wroc.pl

Stefan Fiedler
Dept. Module Integration and Board Interconnection Technologies, Fraunhofer Institut Zuverlässigkeit und Mikrointegration (IZM), 13355 Berlin, Gustav-Meyer-Allee 25, Germany
stefan.fiedler@izm.fraunhofer.de

David K. Fork
Palo Alto Research Center, 3333 Coyote Hill Rd., Palo Alto, CA 94304, USA

Yamato Hayashi
Department of Applied Chemistry, Tohoku University, 6-6-07 Aoba Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8579, Japan
hayashi@aim.che.tohoku.ac.jp

Michael Hughes
School of Computing and Mathematical Sciences, University of Greenwich, Old Royal Naval College, Greenwich, London SE10 9LS, UK
M.Hughes@gre.ac.uk

Masahiro Inoue
Nanoscience and Nanotechnology Center, The Institute of Scientific and Industrial Research (ISIR), Osaka University, Mihogaoka 8-1, Ibaraki, Osaka 567-0047, Japan
inoue@sanken.osaka-u.ac.jp

Saiful Islam
Intel Corporation, 5000 W. Chandler Blvd., Chandler, AZ 85226, USA
muhammad.s.islam@intel.com

Gopal C. Jha
Packaging Research Center, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA 30332, USA
gopal.jha@gatech.edu

Kevin Klein
Computer-Aided Simulation of Packaging Reliability (CASPaR) Lab, The George W. Woodruff School of Mechanical Engineering, Georgia Institute of Technology, 813 Ferst Drive, Atlanta, GA 30332-0405, USA

Vaidyanathan Kripesh
Institute of Microelectronics, 11 Science Park Road, Science Park II, Singapore, Singapore 117685

Kripesh@ime.a-star.edu.sg

Katta Mohan Kumar
Nano/Microsystems Integration Laboratory, Department of Mechanical Engineering, National University of Singapore, 9 Engineering Drive 1, Singapore, Singapore 117576
g0203709@nus.edu.sg

Vindhya Kunduru
Department of Electrical & Computer Engineering, Portland State University, FAB Suite 160, 1900 SW 4th Avenue, Portland, OR 97207-0751, USA
vindhya.es@gmail.com

Pradeep Lall
Department of Mechanical Engineering, Auburn University, 270 Ross Hall, Auburn, AL 36849, USA
lall@eng.auburn.edu

Grace Li
School of Materials Science and Engineering, Georgia Institute of Technology, 771 Ferst Dr. NW, Atlanta, GA 30332, USA
yi.li@gatech.edu

Johan Liu
Bionano Systems Laboratory, Department of Microtechnology and Nanoscience, Chalmers University of Technology, Kemivägen 9 Room A517, Se 412 96 Gothenburg, Sweden
jliu@chalmers.se

Daniel D. Lu
Henkel Loctite (China) Co., Ltd, 90 Zhujiang Road, Yantai, ETDZ, Shandong, China 264006
Daniel.d.lu@ieee.org

Hua Lu
School of Computing and Mathematical Sciences, University of Greenwich, Old Royal Naval College, Greenwich, London SE10 9LS, UK
h.lu@gre.ac.uk

Jiongxin Lu
Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA, USA

Lunyu Ma
Computer-Aided Simulation of Packaging Reliability (CASPaR) Lab, The George W. Woodruff School of Mechanical Engineering, Georgia Institute of Technology, 813 Ferst Drive, Atlanta, GA 30332-0405, USA

Ravi Mahajan
Intel Corp, M/S CH5-157, 5000 W. Chandler Blvd., Chandler, AZ 85226, USA
ravi.v.mahajan@intel.com

Debendra Mallik
Intel Corp, M/S CH5-157, 5000 W. Chandler Blvd., Chandler, AZ 85226, USA
debendra.mallik@intel.com

James E. Morris
Department of Electrical & Computer Engineering, Portland State University,
P.O. Box 751, Portland, OR 97201, USA
j.e.morris@ieee.org

Shalini Prasad
Department of Electrical & Computer Engineering, Portland State University,
FAB Suite 160, 1900 SW 4th Avenue, Portland, OR 97207-0751, USA
prasads@cecs.pdx.edu

Helmut Schaefer
Fraunhofer Institut Fertigungstechnik Materialforschung (IFAM),
Wiener Strasse 12, 28359 Bremen, Germany
helmut.schaefer@ifam.fraunhofer.de

Wolfgang Scheel
Department of Module Integration and Board Interconnection Technologies,
Fraunhofer Institut Zuverlässigkeit und Mikrointegration (IZM), 13355 Berlin,
Gustav-Meyer-Allee 25, Germany
wolfgang.scheel@izm.fraunhofer.de

Ralf Schmidt
Department of Module Integration and Board Interconnection Technologies,
Fraunhofer Institut Zuverlässigkeit und Mikrointegration (IZM), 13355 Berlin,
Gustav-Meyer-Allee 25, Germany
ralf.schmidt@izm.fraunhofer.de

Darshan Shinde
Department of Mechanical Engineering, Auburn University, 270 Ross Hall,
Auburn, AL 36849, USA
shindda@auburn.edu

Suresh K. Sitaraman
Computer-Aided Simulation of Packaging Reliability (CASPaR) Lab,
The George W. Woodruff School of Mechanical Engineering,
Georgia Institute of Technology, 813 Ferst Drive, Atlanta, GA 30332-0405, USA
suresh.sitaraman@me.gatech.edu

Stoyan Stoyanov
School of Computing and Mathematical Sciences, University of Greenwich,
Old Royal Naval College, Greenwich, London SE10 9LS, UK
S.Stoyanov@gre.ac.uk

Katsuaki Suganuma
Nanoscience and Nanotechnology Center, The Institute of Scientific and
Industrial Research (ISIR), Osaka University, Mihogaoka 8-1, Ibaraki,
Osaka 567-0047, Japan

suganuma@sanken.osaka-u.ac.jp

Jeff Suhling
Department of Mechanical Engineering, Auburn University,
270 Ross Hall, Auburn, AL 36849, USA
suhling@eng.auburn.edu

Hirotsugu Takizawa
Department of Applied Chemistry Tohoku University, 6-6-07 Aoba Aramaki,
Aoba-ku, Sendai, 980-8579, Japan
takizawa@aim.che.tohoku.ac.jp

Andrew A.O. Tay
Nano/Microsystems Integration Laboratory, Department of Mechanical
Engineering, National University of Singapore, 9 Engineering Drive 1,
Singapore
mpetayao@nus.edu.sg

Guoyun Tian
Department of Mechanical Engineering, Auburn University,
270 Ross Hall, Auburn, AL 36849, USA
tianguo@auburn.edu

Tim Tilford
School of Computing and Mathematical Sciences, University of Greenwich,
Old Royal Naval College, Greenwich, London SE10 9LS, UK
T.Tilford@gre.ac.uk

Rao R. Tummala
Packaging Research Center, Georgia Institute of Technology, Atlanta,
GA 30332, USA
rtummala@ece.gatech.edu

O. (Olaf) van der Sluis
Department of Precision and Microsystems Engineering, Delft University
of Technology, Mekelweg 2 2628 CD Delft, The Netherlands
o.vandersluis@tudelft.nl
and
Philips Applied Technologies, High Tech Campus 7 5656 AE Eindhoven,
The Netherlands
olaf.van.der.sluis@philips.com

W.D. (Willem) van Driel
NXP Semiconductors, Gerstweg 2 6534 AE Nijmegen, The Netherlands
Department of Precision and Microsystems Engineering, Delft University
of Technology, Mekelweg 2 2628 CD Delft, The Netherlands
willem.van.driel@nxp.com

Vijay Wakharkar
Intel Corp, M/S- CH5-157, 5000 W. Chandler Blvd., Chandler, AZ 85226, USA
vijay.s.wakharkar@intel.com

Teng Wang
Bionano Systems Laboratory, Department of Microtechnology and Nanoscience, Chalmers University of Technology, Kemivägen 9 Room A517, Se 412 96 Gothenburg, Sweden
teng.wang@chalmers.se

C.-P. Wong
School of Materials Science and Engineering, Georgia Institute of Technology, 771 Ferst Dr. NW, Atlanta, GA 30332, USA
cp.wong@mse.gatech.edu

Fan Wu
Zounds, Inc., 1910 S. Stapley Drive, Suite 202, Mesa, AZ 85204, USA
fan.wu@zoundshearing.com

Xiangdiong Xue
School of Computing and Mathematical Sciences, University of Greenwich, Old Royal Naval College, Greenwich, London SE10 9LS, UK
x.xue@gre.ac.uk

Yamini Yadav
Department of Electrical & Computer Engineering, Portland State University, FAB Suite 160, 1900 SW 4th Avenue, Portland, OR 97207-0751, USA
ysy@pdx.edu

Chunyan Yin
School of Computing and Mathematical Sciences, University of Greenwich, Old Royal Naval College, Greenwich, London SE10 9LS, UK
c.yin@gre.ac.uk

C.A. (Cadmus) Yuan
Department of Precision and Microsystems Engineering, Delft University of Technology, Mekelweg 2, 2628 CD Delft, The Netherlands
c.a.yuan@tudelft.nl
and
NXP Semiconductors, Gerstweg 2, 6534 AE Nijmegen, The Netherlands
Matthew
c.a.yuan@nxp.com

M.F. Yuen
Department of Mechanical Engineering, Hong Kong
University of Science and Technology, Clearwater Bay, N.T., Hong Kong
meymf@ust.hk

G.Q. (Kouchi) Zhang
Department of Precision and Microsystems Engineering, Delft University of Technology, Mekelweg 2, 2628 CD Delft, The Netherlands
g.q.zhang@tudelft.nl
and
NXP Semiconductors, High Tech Campus 60, Room 203, 5656 AG Eindhoven, The Netherlands

g.q.zhang@nxp.com

Qi Zhu
Computer-Aided Simulation of Packaging Reliability (CASPaR) Lab,
The George W. Woodruff School of Mechanical Engineering,
Georgia Institute of Technology, 813 Ferst Drive, Atlanta, GA 30332-0405, USA

Michael Zwanzig
Department of Module Integration and Board Interconnection Technologies,
Fraunhofer Institut Zuverlässigkeit und Mikrointegration (IZM), 13355 Berlin,
Gustav-Meyer-Allee 25, Germany
michael.zwanzig@izm.fraunhofer.de

名 词 术 语

wt%：质量分数百分比
vol%：体积分数百分比

A

AAO：Anodic Aluminum Oxide，阳极氧化铝
ACA：Anisotropic Conductive Adhesive，各向异性导电胶
ACF：Anisotropic Conductive Film，各向异性导电薄膜
ACM：Automistic-Continuum Mechanics，原子连续体力学
Acoustic cavitation：声空穴
Activated tunneling：激活穿隧
Activation energy：活化能
Adhesion：粘附，粘附力
AFM：Atomic Force Microscope，原子力显微镜
Ag-carboxylate：银羧酸
Agglomerate：附聚，集聚
Agglomeration：凝聚
Aggregation：聚集
Air core：空心
Alignment：有序排列，对齐
Al（OH)$_3$：Bayerite，三羟铝石
Al_2O_3：Alumina，氧化铝
AlOOH：Boehmite，水合 α-氧化铝
Alumina：氧化铝
Amorphou：非晶态的
Anisotropy：各向异性
ANSYS：指 ANSYS 软件
Antennas：天线
Arc-discharge：电弧放电
Architecture：结构
ARE：Area Release Energy，面积释放能量
Asymmetric film：非对称膜
Atomistic：原子的，原子论的
Atomization：雾化

B

Back-end：后端
Ball bond：球压焊
Band bending：频带偏移
Barium titanate：$BaTiO_3$，钛酸钡
Bayerite：三羟铝石，Al（OH)$_3$
BCB：Benzocyclobutene，苯并环丁烯
BER：Bit-Error-Rate，误码率
BGA：Ball Grid Array，球栅阵列
Biological sensing：生物传感
Biomolecular detection：生物分子检测
Black diamond：黑金刚石
Blind vias：盲孔
Block co-polymer：镶嵌共聚物
Boehmite：水合 α-氧化铝
Boltzmann：玻耳兹曼
Breakdown：击穿
BTA：Benzotriazole，苯并三唑
Buckling：翘曲
Bucky ball：巴基球，足球烯
Buildup：集结
Bumps：凸起，凸块，凸点，焊点
Buried vias：埋孔

C

C4：Controlled Collapse Chip Connection，可控坍塌芯片连接
Cantilever arrays：悬臂阵列
Capacitor：电容器
Capillaries：毛细管
Carbon fibers：碳纤维

Catalyst：催化剂
Catalytic：催化的
CEM：Computational Electromagnetics，计算电磁学
Cermet：金属陶瓷
CFD：Computational Fluid Dynamics，计算流体动力学
Charging energy：充电能
Chemical bonding：化学键
Chemical interactions：化学相互作用
Chirality：手性
CIJ：Continuous Ink Jet，连续喷墨
Close-ended CNTs：闭口碳纳米管
CMOS：Complementary Metal Oxide Semiconductor，互补金属氧化物半导体
CNT：Carbon Nano Tube，碳纳米管
Coalescence：聚合
Coercivity：磁矫顽力，抗磁性
COMPASS：Condensed-phase Optimized Molecular Potential for Atomistic Simulation Studies，用于原子仿真研究的冷凝相优化分子电位
Compliant interconnects：柔性互连结构
Conductive cooling：传导冷却
Confocal microscope：共聚焦显微镜
Contact angle：接触角
Cost：成本
Coulomb block：库仑阻塞
Coulomb blockade：库仑阻塞
Coulomb staircase：库仑台阶
Crack initiation：启裂区、裂纹起始
Crack propagation：裂纹扩展
Crack tip：裂纹尖端
Creep resistance：抗蠕变性，蠕变阻力
$Cr_x(SiO)_{1-x}$：铬硅氧化物
Cr_xSi_{1-x}：铬硅化物
$(Cr_xSi_{1-x})_{1-y}N_y$：铬硅氮化物
CSM：Computational Solid Mechanics，计算固体力学
CTE：Coefficient of Thermal Expansion，热膨胀系数
CTE mismatch：热膨胀系数不匹配
Cu_2O：Cuprous oxide，氧化亚铜
Cuprous oxide：氧化亚铜
Cure kinetics：固化反应动力学
Current crowding：电流拥挤（效应）
Current densities：电流密度
CVD：Chemical Vapor Deposition，化学气相沉积
CWLP.：Compliant Wafer Level Packaging，晶圆级柔性封装
Cyanate ester：氰酸酯

D

DCB：Double Cantilever Beam，双悬臂梁
De Broglie：德罗布意
Debye-Scherrer：德拜-谢勒
Decoupling：解耦
DGEBA：Diglycidyl Ether of Bisphenol-A，双酚A型缩水甘油醚
Delamination：脱层
Dendrite：树突
Dicarboxylic acid：二元酸
Die lift：芯片翘起
Die-attach：芯片贴装
Dielectric constant：介电常数
Dielectric loss：介电损耗
Diffusion barriers：扩散壁垒
Diffusion bonding：扩散压合、扩散焊
Discontinuous metal film：不连续金属膜
Dislocation density：位错密度
Dispenser：分散器
Dispersion：分散
Dissipation factor：耗散因数
Dithiol：二磺酚
DMA：Dynamic Mechanical Analysis；动态力学分析
DMTF：Discontinuous Metal Thin Film，不连续金属薄膜

DNA sensors：DNA 传感器
DNA：Deoxyribonucleic Acid，脱氧核糖核酸
DOD：Drop-On-Demand，按需喷墨、脉冲给墨
DPD：Dissipative Particle Dynamic，耗散颗粒动力学
Drop test：落振试验，跌落试验
DSC：Differential Scanning Calorimetry，差分扫描量热法

E

EAM：Embedded Atom Method，原子镶嵌势函数法、原子嵌入势法、嵌入原子法
ECA：Electrically Conductive Adhesive，导电胶
Eddy current：涡流、涡电流
EDX：Energy Dispersive X-ray，能量色散 X 射线、X 射线色散谱
EELS：Electron Energy Loss Spectroscopy，电子能量损失谱
Elastic modulus：弹性模量
Electro-deposition：电沉积
Electromagnetic immunity：电磁抗扰性
Electron diffraction：电子衍射
Electron microscopy：电子显微，电子显微镜
Electron tunneling：电子隧穿，电子隧道效应
Electroplating：电镀
Electrospinning：高压静电纺丝
Electrospun：静电纺丝
Ellipsoid：椭球体
Embedded passives：嵌入式无源元件
EMC：Epoxy Molding Compound，环氧模塑料
EMD：Equilibrium Molecular Dynamics，平衡分子动力学
EMI：Electromagnetic Interference，电磁干扰
EMS：Electromagnetic Susceptibility，电磁敏感性
End-of-life：废旧的，寿命终结的
Environmental impact：环境影响，环境效应
Environmental stress testing：环境压力测试
Environmentally friendly：环境友好的
Epoxy：环氧树脂
ERC：Epoxy Resin Compound，环氧树脂复合材料
ERR：Energy Release Rate，能量释放速率
Exotemplate：外模板法
Eye diagram：眼图

F

Faraday M.：法拉第
Far-field：远场，远源场
Fatigue failure：疲劳失效
Fatigue life：疲劳寿命
FCOB：Flip-Chip On Board，板上倒装芯片
FE：Finite Element，有限元
Ferrite：铁素体
Ferromagnetism：铁磁性
FE-SEM：Field Emission SEM，场发射电子枪扫描电镜
Field emission：场致放电，场发射
FIB：Focused Ion Beam，聚焦离子束
Filler load：填料含量
Filler shape：填料形状
Fine pitch：细间距
Finite difference：有限差分
Finite element：有限元
First level interconnect：第一层级互连
Flip chip：倒装芯片
Fluidized bed reactor：流化床反应器
FMR：Ferromagnetic Resonance，铁磁共振
FORM：First-Order Reliability Method，一阶可靠性方法
Form factor：外形因子
FormFactor Inc.：FormFactor 公司
Four point probe：四点探针
Four point probe bending：四点探针弯曲
FPB：Four-Point Bending，四点弯曲
FPC：Flexible Printed Circuits，柔性印制电路
Fracture：断裂

Fullerene：富勒烯

G

Gage factor：应变片系数
Galvanic corrosion：电偶腐蚀
Galvanic deposition：电流沉积
Gibbs free energy：吉布斯自由能
Glass transition temperature：玻璃化转变温度
Glow discharge：辉光放电
GMBB：Glass Microbump Bonding，玻璃微凸缘键合
GMR：Giant Magnetic Resistance，巨磁阻
Grain boundaries：晶界
Grain boundary scattering：晶界散射
Grain growth：晶粒生长
Granular：颗粒状的
Graphene：石墨烯
Griffith flaws：格里菲思微裂纹

H

Hall-Pecht：霍尔-佩奇
Hall-Petch mechanism：霍尔-佩奇机理
Hardmask：掩模
Hardness：硬度
Heat removal：热量移除，热量排出
Heat transfer coefficient：传热系数
Helix interconnect：螺旋互连
High-k：高介电系数
Hopping：跳跃
Hydrophilic：亲水的
Hydrophobic：疏水的
Hygro-swelling：湿胀性
Hygro-thermal-mechanical：湿-热-力

I

ICA：Isotropic Conductive Adhesive，各向同性导电胶
IHS：Integrated Heat Spreader，集成散热器
IMC：Intermetallic Compound，金属间化合物
IGC：Inert Gas Condensation，惰性气体冷凝
Impedance control：阻抗控制
Ink-jet printing：喷墨印制
Intrinsic stresses：内应力
Ion milling：离子铣削
Islands：岛，库仑岛（量子点）
ITO：Indium Tin Oxide，铟锡氧化物
ITRS：International Technology Roadmap for Semiconductors，国际半导体技术规划

J

Jitter：抖动

K

Kelvin models：开尔文模型
Kirkendall：柯肯德尔效应

L

Laminar flow：层流
Laminate：层压材料
Lamination：层积胶合
Latency：延时
LBM：Lattice Boltzmann Method，格子玻耳兹曼方法
LCP：Liquid Crystal Polymer，液晶聚合物
Leakage current：泄露电流
Leakage flux：漏磁通
LGA：Land Grid Array，连接盘网格阵列
Life-cycle：生命周期
Liftoff：剥离
Liquid crystal：液晶
LL：Landau-Lifshitz，兰道-利普希兹方程
LMP：Low Melting Point，低熔点
Loss factor：（介电）损耗因数，同 loss tangent
Loss tangent：（介电）损耗因数，损耗角正切值，$tg\delta$
LTCC：Low Temperature co-fired Ceramics，低温共烧陶瓷

M

M3D®：Maskless Mesoscale Material Deposition，无光罩中尺度材料沉积
MacAuley bracket：尖括号
Magnetic core：磁心
Magnetostatic：静磁的
Magnetostriction：磁致伸缩
Magnetostrictive：磁致伸缩的
Magnetron：磁控管
Magnetron sputtering：磁控溅射
Maleimide：顺丁烯二酰亚胺，马来酰亚胺
Maxwell model：麦克斯韦模型
Maxwell-Garnett，J. C.：麦克斯韦-加内特理论
MD：Molecular Dynamics，分子动力学
MDA：Methylenedianiline，亚甲基双苯胺
Mean free paths：平均自由程
Mechanical interlocking：机械嵌合
Melting point depression：熔点下降
Metallic-insulator transition：金属绝缘体跃迁
Micro-channels：微通道
MicrospringTM：微弹簧
Microstructure：微观结构
Mie，G.：米氏
Mitigation：缓释
MM：Molecular Mechanics，分子力学
MMA：Methylmethacrylate，甲基丙稀酸甲酯
Moisture absorption：吸湿
Mois ture loading：湿润载荷，湿润负荷
Molecular wires：分子导线
Monopole antenna，：单极子天线
Monte Carlo：蒙特卡罗
Mooney-Rivlin：穆尼-里夫林
Moore's Law：摩尔定律
MP：Melting Point，熔点
MS：Metal-induced gap State，金属诱导间隙态
MSL：Moisture Sensitirity Level，湿气敏感度级别
Multi-physics：多物理场
Multi-scale：多尺度的
MWCNT：Multi-Walled CNT，多壁碳纳米管

N

Nanocrystalline：纳米晶体
Nanocomposite：纳米复合材料
Nano-diamond：纳米金刚石
Nano-electrode：纳米电极
Nanoelectronics：纳电子学
Nanograins：纳米颗粒
Nano-imprinting：纳米压印
Nano-indentation：纳米压痕
Nano-interconnect：纳米互连
Nanolawn：纳米菌落
Nanowires：纳米线
Native oxide：自然氧化层
Navier-Stokes：纳维-斯托克斯
NCA：Non-Conductive Adhesive，不导电粘合剂
Near-field：近场的
Negative differential resistance：负微分电阻
Negative magnetic permeability：负磁导率
Negative TCR：负电阻温度系数
Neuroprosthetic：神经假体
Ni-Zn：镍锌
NIL：Nano-Imprint Lithography，纳米印压光刻
No-flow：无流的
No-flow underfill：无流底胶
Noise：噪声
No-Pb：无铅的
NPT：Number of Particles、Pressure and Temperautre，颗粒、压力和温度常数
N-type CNT：N型碳纳米管
Nucleation：成核
NVT：Number of Particles、Volume and Temperature，颗粒、体积和温度常数

O

Oblate spheroids：扁球体

Oblate absorption：扁圆颗粒吸收
Oblate interconnect：扁圆互连
Oblate transceiver：扁圆收发器
Organic monolayers：单分子有机膜
Ostwald ripening：奥斯特瓦尔德成熟
Oxidation：氧化

P

Particle shape：颗粒形状
Passive components：无源器件
PCT：Pressure Cooker Test，高压测试
PDF：Probability Distribution Function，概率分布函数
PECVD：Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition，等离子体增强化学气相沉积
PEEK：Poly Ether Ether Ketone，聚醚醚酮
Percolation：渗流效应
Permalloy：坡莫合金，透磁合金
Permeability：磁导率，渗透性
Personal health：个人健康
PGA：Pin Grid Array，引脚栅格阵列
Photolithography：光刻法
Physical adsorption：物理吸附
Physical bonding：物理键合
Physical interactions：物理相互作用
Piezodroplet：压电驱动微滴喷射，压电喷滴
Piezoelectric：压电
PMMA：Polymethylmethacrylate，聚甲基丙烯酸甲酯
Polarization：偏振
Polyimide：聚酰亚胺
Polymer solder：聚合物焊料
Polymethylmethacrylate：聚甲基丙烯酸甲酯
Polyurethane：聚氨酯
PoP：Package-on-Package，封装上封装，堆叠式封装
Potential function：势函数
Printable electronics：可印制电子
Prolate spheroids：椭球体
Prony-Series：普朗尼级数
Pseudo-inductive：准感性
PTH：Plated Through Hole，镀通孔
P-type CNT：P 型碳纳米管
Public security：公共安全
Pull test：拉伸试验
PVAc：Polyvinyl Acetate，聚醋酸乙烯
PVdF：Polyvinylidene Fluoride，聚偏氟乙烯
PVP：Polyvinyl Pyrrolidone，聚乙烯基吡咯烷酮

Q

Q-factor：Quality factor，品质因数
QM：Quantum Mechanics，量子力学
Quantum resistance：量子电阻
Quantum wires：量子线

R

Rayleigh，L.：瑞利
Rayleigh instability：瑞利不稳定性
Rectification：整流（效应）
Reflow：回流
Relaxation：松弛
Reliability：可靠性
Reynolds number：雷诺数
RFMS：Radio Frequency Magnetro Sputtering，射频磁控溅射
RH：Relative Humidity，相对湿度
Roadmap：路线图
RoHS：Restriction of Hazardous Substances，《关于限制电子电器设备中使用某些有害成分的指令》
Rule of mixtures：混合法则

S

SAC：Sn-Ag-Cu，锡银铜（无铅焊料）
SAM：Self Assembled Molecular，自组装分子
Saturation magnetization：饱和磁化强度
Schottky barrier：肖特基势垒

Schottky junction：肖特基结
Second level interconnect：第二层级互连
Sedimentation：沉降
SEL：Step-Edge Lithography，阶边光刻
Self resonant frequency：自谐振频率
Shear strength：剪切强度
Shielding：屏蔽
SiC：Silicon Carbide，碳化硅
Signal integrity：信号完整性
Silane：硅烷
Silicone：硅胶
Siloxane：硅氧烷
Single molecule：单分子
Sintering：烧结
SiOC（H）：掺碳非晶玻璃材料
SiP：System-in-Package，系统级封装
Sn-Ag：锡-银
Sn-Ag-Cu：锡银铜（无铅焊料）
Sn-Pb：锡铅
SoC：System-on-Chip，系统（集成）芯片
SoL：Sea of Leads，接线海
Space charge：空间电荷
Sputter：溅射
Sputter deposition：溅射淀积
Sputtering：磁控溅射，溅射技术
Squeegee：刮刀
Stacked-die：堆叠式芯片
Stencil：模板
Stiffness：刚性
STM：Scanning Tunneling Microscopy，扫描隧道显微镜
Stress gradient：应力梯度
Substrate：基板、基底
Superparamagnetism：超顺磁性
Surface energy：表面能
Surface plasma resonance：表面等离子体共振
Surface plasmonic effect：表面等离子效应
Surface roughness：表面粗糙度
Surface tension：表面张力
Surface/volume ratio：表面积/体积比
Surfactant：表面活性剂
SWCNT：Sigle-Walled CNT，单壁碳纳米管
Switching：切换

T

TCP：Tape Carrier Packages，载带式封装
TEM：Transmission Electron Microscopy，透射电子显微镜
Tensile strength：拉伸强度
Tessera：美国 Tessera 公司
T_g：Glass transition temperature，玻璃化转变温度
TGA：Thermogravimetric Analysis，热重分析
Thermal composite：热复合材料
Thermal conductivity：热导率
Thermal cycling：热循环
Thermal resistivity：热阻
Thermionic emission：热电子发射
Thermoelectric：热电
Thermogravimetric analysis：热重分析
Thermo-mechanical fatigue：热机械疲劳
Thermo-mechanical reliability：热机械可靠性
Thermoplastic：热塑性
Thermoset：固性
TIM.：Thermal Interface Material，热界面材料
TLPS：Transient Liquid Phase Sintering，瞬时液相烧结
T_m：Melting point depression，熔点下降
TMCL：Thermal Cycling，热循环过程
Toughness：韧度，韧性
TPB：Three-Point Bending，三点弯曲
Traffic control：交通管制
Tunneling barrier：隧穿势垒

U

UBM：Under-Bump Metallization，凸点底金属层
Uncertainty：不确定性

Underfill：底胶，底部填充胶
UV curing：紫外光固化

V

Van der Waals：范德华力
Vapor phase：气相
Via filling：填孔，封孔镀
Virtual design：虚拟设计
Viscosity：粘性，粘度
VLS：Vapor-Liquid-Solid，汽-液-固
Voids：孔洞
Volume fraction：体积分数

W

Wave™：Wide area vertical expansion，宽面积垂直膨胀技术
WEEE：Waste Electrical and Electronic Equipment，《关于报废电子电气设备指令》
Weibull：威伯尔（图表）
Wire pull：拉线（测试）
Wiring：接线
WLCSP：Wafer Level Chip Scale Packages，晶圆级封装
Work function：功函

Y

Yield strength：屈服强度
Young's modulus：杨氏模量

目　　录

第1章　纳米封装——纳米技术和电子封装

James E. Morris

1.1　简介

过去，冷聚变及高温超导技术曾给人们带来美妙的前景——无限的廉价能源。与此类似，纳米技术改善大众生活质量的前景似乎同样被过分夸大了。但纳米技术与它们有两个主要的不同点。虽然“纳米技术”已经引起了工业界、立法机关和科研资助机构的注意，但大多数情况下，这都是纳米技术不断发展进步的结果；正如更小的尺度范围内纳米制造和鉴定技术已逐步获得应用，这是对新现象进行建模和解释的理论发展成熟的结果。此外，纳米技术带给消费者的日常生活用品已经不只是抗污衣物和透明防晒霜了。因此，发现各类科研计划积极研究纳米技术在电子封装领域的应用就不足为奇了。而电子封装研讨会的纳米技术专场及各类学术期刊的论文都表明了这些应用研究的范围和进展。

纳米技术的定义通常是指功能元器件的尺寸小于100nm（即0.1μm）的技术。根据这个定义，在45nm的CMOS已经投产的情况下，纳米电子技术时代已经到来。然而，金属晶粒的尺寸通常都小于100nm，因此有人可能会主张焊料及许多应用薄膜均具备作为纳米技术研究对象的资格。因此，按照惯例，纳米技术的定义增加了一项要求——元器件或材料的特殊功能必须依赖其纳米尺度来实现。根据这一新定义，如果只是缩小器件的尺寸，MOSFET技术不属于纳米技术，但当其器件的尺寸足够小，以致其能允许弹道电荷输运，则MOSFET技术属于纳米技术。

纳米技术的驱动因素是在小尺度下改变材料特性的各种方法。在小尺度下，电子的传输机制种类繁多，包括弹道传输、非常小的纳米颗粒中严格的平均自由程限制、各种形式的电子隧道、多种电子跳跃机制等。其他物理性质改变包括：

1）熔点降低。即在小尺度下金属纳米颗粒的熔点会下降[1]，不过这点不大可能被用于封装技术，因为通常只有当金属颗粒的大小在5nm以下时，其熔点才会下降10%[2]。

2）表面自扩散烧结。因为它是由热激活的，所以避免了高曲率曲面的形成[3]。

3）库仑阻塞效应。这需要一个具备静电能量的外部热源或电磁场来为单个纳米颗粒充电，它也是单电子晶体管运行的基础[4]。

4）单晶体材料结构的理论最大机械强度[5]。

5）当纳米颗粒的尺寸比可见光的波长小一至两个量级时，其可具备独特的光学散射特性[6]。

6）纳米颗粒的化学活性增强，从而成为高效的催化剂，也因其较高的表面体积比（Surface-to-Volume Ratio，简称表体比）而具有其他多种特殊效应。

新的纳米级鉴定特性技术将被用于任何能提供有用信息的场合。例如，原子力显微镜（Atomic Force Microscope，AFM）就较常用于研究颗粒的粘附力与表面特征间的相互关系。近来，共焦显微镜（Confocal Microscopy）已经被用于封装研究[7]。最近还有一个新仪器的开发特别引人注目——原子力超声显微镜（Atomic Force Acoustic Microscope）[8]，它把原子力显微镜改造成了一种著名的封装故障检测技术装备。

1.2 计算机建模

复合材料已在各种应用中广泛使用。虽然，计算机模拟技术已经能令人满意地对汽车车身零部件等结构进行建模，并模拟其宏观的整体有效特性，但是对于与复合材料中颗粒的尺寸规格大小相似的结构，计算机模拟技术明显存在不足。对微电子（或纳米电子）封装的建模必须包括其复合材料结构的两相模型，而且在材料的扩展模型中须包含纳米级结构的细节，这一普遍原则必须应用到封装模型的所有方面[9]。这种扩展的计算机模型要么基于组分材料的已知特性（希望在适当的尺度下已知），要么基于测量得到的纳米特性（测量工具可采用纳米压痕器（Nanoindenter）[10,11]或原子力显微镜[12]等）。分子动力学模拟软件特别适用于预测因材料的纳米级交互作用而产生的宏观效应[13]。

1.3 纳米颗粒

1.3.1 纳米颗粒：制造

目前，已经可通过超声处理技术制造出贵金属纳米颗粒[14]，而银铜合金纳米颗粒也可通过多元醇工艺制得[15]。另一种方法可能需要用到初态物，如银纳米颗粒的初态物就是 $AgNO_3$。另外，还有控制颗粒形状的技术，以形成球形、立方或是线状的纳米颗粒[16]。

1.3.2 纳米颗粒：高介电常数材料

为了在芯片和印制电路板上嵌入无源元器件，研究人员已经开始寻找用于制备小面积电容器的高介电常数材料。材料的高介电常数可通过在材料中加入高介电常数的颗粒，并同时使材料的厚度最小化来实现。常用的高介电常数颗粒有陶瓷颗

粒[17-20]、硅颗粒[21]和金属颗粒[22-26]等，而为了实现材料厚度的最小化，研究人员已将注意力转向了纳米颗粒。陶瓷颗粒一般是钛酸钡颗粒，如用于制备有机场效应晶体管的陶瓷颗粒，其复合 k 值约为 35[18]；制备过程中，必须减小这些材料中颗粒的表面能以避免其发生聚合[19]。

高介电材料的目标 k 值为 50~200，虽然 k 值为 150 的材料已可实现，但其代价是相应材料具有高泄漏（介电损耗）。过去，人们已研究过类似的结构，如将金属陶瓷（陶瓷金属复合材料）用来制备片上电阻的高电阻率材料[27]，它通过颗粒间电子隧道效应导电。在弱电场中，如果纳米颗粒足够小[21]，那么纳米颗粒就会成为库仑岛并通过库仑阻塞效应使材料的直流泄漏最小化，但是在有限温度下仍然不能完全消除泄漏[28]。事实上，材料的交流性能更加重要。然而，在交变电场的作用下，纳米颗粒间的电容将会绕开库仑岛的阻塞，除非电容器的厚度允许更短的纳米颗粒链并产生伪感应电流效应[29]。

另一种避免泄漏的方法是采用铝颗粒，利用其自身的氧化物薄膜[24]，可获得约 160 的 k 值[25]。另外，对 Ag/Al 混合物也进行了相关研究[26]。

值得注意的是，热传导材料与无源元器件具有非常相似的结构要求，即它们均以金属或碳化硅纳米颗粒作为填料[30]。

1.3.3　纳米颗粒：导电胶

在各向同性导电胶的 10μm 银片上添加直径更小的微米级银粉，这会导致这些银片间插入了短接颗粒，因此可能降低导电胶的电阻。但因为平均自由程的限制及界面电阻的增加，简单地添加纳米颗粒并不能提高其电导，同样的原因也限制了含氧化铝的热复合材料的性能[31]。

在导电胶中加入银纳米颗粒，这确实能极大地降低导电胶的电阻。然而，这需要烧结薄片间有大面积接触区域（一种通过填充方式可行的原理[33]）[32]才能实现。通过对自组装分子的表面处理[32,35,36]，可提高接触区域的电导。这样，填充纳米颗粒的烧结亦可提高各向异性导电胶的性能[34]。然而现已证实，当材料内填料的含量足够低时，烧结能改变材料内的接触性能，以致该材料可视作非导电粘合剂[37]。

1.3.4　纳米颗粒：互连

电路板和封装的表面电学互连，可以通过丝网印制悬浮的纳米级金属胶来实现[38]。而最近的研究则试图通过喷墨印制来达到同样的效果[39-41]。电气连续性可通过烧结 5~10nm 的银颗粒来建立[42-46]。烧结的银纳米颗粒还能用于芯片粘结[47]。作为该技术的一种变异，磁性聚合物复合膜（如苯并环丁烯中的钴/二氧化硅复合材料和环氧树脂中的镍/铁素体复合材料）已经通过丝网印制技术用在天线上[48]。另外锡/镍凸块也已经可以在纳米级镍悬浮液中的锌表面生成[49]。

1.3.5 纳米颗粒：底部填充胶中的二氧化硅填料

在底胶配方领域，纳米级二氧化硅颗粒的关键优势在于它们能够抗沉淀[50]。而且与尺寸更大的传统填料相比，它们散射出的光更少，因而能采用紫外线光学固化工艺对其进行处理，且仅用单一材料就能产生双重光阻功能[51]。同时，它们还具备光学透明性等其他优势[52]。硅烷表面处理工艺能降低纳米填充后材料的过高粘度[53]。

1.3.6 纳米颗粒：焊料

在无铅锡银基焊料中加入铂、镍或钴纳米颗粒[54,55]，能消除柯肯特尔（Kirkendall）效应，减缓金属间化合物（Intermetallic Compound，IMC）的生长，并能缩小其晶粒大小，因而能显著提高焊料的跌落试验性能[56]。同样的，加入镍或钼纳米颗粒，会促进细晶粒的生长，增加焊料的蠕变性能，同时实现更好的接触润湿[57]。晶界处的纳米颗粒还能抑制晶界滑移及热机械疲劳，而经过硅-氢氧基团进行表面活化处理的大小为1.5nm的$SiO_{1.5}$多面体低聚倍半硅氧烷结构也具有类似的功能[58]。

1.4 碳纳米管

1.4.1 碳纳米管：焊料

在焊料中加入碳纳米管（Carbon Nano Tube，CNT）也能产生许多有利的效应，如焊料的拉伸强度可提高30%～50%[55,59]。

1.4.2 碳纳米管：热性能

高导热系数（即热导率）的碳纳米管正被用于微电子芯片的冷却系统，包括直接传导冷却系统和间接对流冷却系统[60,61]。对于传导冷却系统，关键在于把碳纳米管对齐[59]。因为随机阵列（碳纳米管和碳素纤维之类的）的导热系数远远小于期望值，与传统材料相比没有任何优势。一般这是因为基底中碳纳米管断裂所至[62]。作为最先进的技术之一，垂直生长的碳纳米管最先生长在铝散热器表面和硅芯片表面，然后被间隔几微米地放置在一个化学气相沉积炉中，以便两个表面的碳纳米管能够进一步增长并互相连接[59]。目前，已经研究了包含碳纳米管的复合材料，以便将其用作热界面材料，如含有碳纳米管和炭黑混合物的环氧树脂[63]。采用液晶树脂基体能够将结构顺序强加给碳纳米管，使导热系数提高7倍[64]。最近的研究表明，填充碳纳米管或碳化硅或金属纳米颗粒后，静电纺丝聚合物纤维的机械和热学性能都提高[65]。

目前为止，对流冷却系统仅能利用垂直生长的微米级碳纳米管集群[66,67]。这些集群确定了冷却液流动的微通道，且这些微通道看起来与金属或硅结构（见图 17.7）很相似。碳纳米管欲凭借其类似的热力性能来取代金属或硅结构。但问题在于，流动的冷却液只与集群中最外面的碳纳米管接触，而且内部的碳纳米管之间甚至不能很好地相互接触。目前，研究人员已经对该系统进行了模拟[60]，而解决方案显然是以最佳的间距分开布置这些碳纳米管，以使冷却液与每一个碳纳米管接触[66]。接下来的问题就是，单个的碳纳米管是否能承受冷却液的流动压力而不与其基底脱离。

1.4.3　碳纳米管：电性能

一个重要的进展是碳纳米管在生长之后能够开口[68]。因为碳纳米管的开口端能更好地被锡/铅（可推测到其他金属）润湿，所以提高其电接触性能。为了在最小电偶腐蚀的条件下实现电接触，现在业界正在研究加入了金和银的碳纳米管和富勒烯[69]。长期以来，含有金属或碳的聚合物一直在电磁屏蔽中用作高频导体；为了实现同样的目的[71,72]，正在研究加入了碳纤维[70]和多壁碳纳米管的聚合物基体，但是取代各向同性导电胶[73-75]中金属填料的碳纳米管的电导率尚不能与标准材料相比[75,76]。但是，在磁场的作用下，直径为 200nm 的 10～50μm 的银/钴纳米线能在垂直方向上保持平行，同时采用聚合树脂环绕其流动[77]，以便形成各向异性的导电薄膜，用于 z 轴方向的电气接触[78-80]。目前，碳纳米管互连方案正处于紧张的研究之中[81-84]，而微米级的碳纳米管集群已经成功发展成为倒装芯片的“纳米凸块”（nanobumps）[85]。

1.4.4　碳纳米管：制造

化学气相沉积可生长出电气和热应用所需的碳纳米管[86]，并且这些碳纳米管具有令人满意的焊锡润湿效果，能实现良好的电气接触。

1.5　纳米结构

在电热驱动器[87]上的化学镀镍膜层内加入纳米级金刚石颗粒，会导致镍膜层的机械性能和热性能改变，因而能提高该驱动器悬臂的性能。由美国施乐公司帕洛阿图研究中心（PARC-Xerox）原创开发的、用于生物感应的微弹簧触点已缩小为 10nm 宽的悬臂梁，尽管其长度依旧为 10μm，但这项技术进步依旧给人印象深刻[88]（见图 21.10）。纳米压印技术也正被用于制造有机印制电路板上的光学互连波导[89]。

1.6　纳米互连

纳米互连这一术语指的是微米级的互连结构[90-97]。国际半导体技术规划

(International Technology Roadmap for Semiconductors, ITRS) 提出，需要间距为 20 ~ 100μm 的互连结构，以用于特征尺寸小于 100nm 的纳米电子系统[93]，这促进了纳米晶粒焊料[90]或纳米晶体铜[92]、纳米晶体铜和镍[93]及纳米级填料[91]的研究，这些研究旨在开发间距为 30 ~ 35μm 左右的纳米互连[90,92]。参考文献［95］论述了部分纳米互连方案。其他纳米互连方案也包括类似尺度的柱状金属包覆聚合物和用于生物流量传感的嵌入式微米级或纳米级电极等[97]。纳米级电极的表面与流体接触，可通过控制该表面的电荷量来控制该流体的流量[97]。

1.7　结论

目前，各方已充分认识了纳米电子学和“电子纳米技术”在未来的重要性，它们成为工业界和政府政策规划的重要方面[98]。同样的，学术界也开设了研究生水平的纳米电子学课程（虽然目前几乎没有教科书）。电子封装领域则要求学生“掌握多种学科”[99]。

本调查得出的令人惊讶的观察结果之一是，对用于未来纳米电子技术的封装技术的发展，目前几乎没有任何有关该领域的工作报告，这与先前的意见是完全一致的[100]。纳米互连的研究[90-95]是为了延续摩尔定律的器件缩小理论，但只有一篇文章专门说明了封装对于设备的影响[101]，特别是 110nm CMOS 的有机倒装芯片封装对设备的影响。如果以量子力学电子隧穿为基础，那么作为候选的下一代纳米电子技术（如单电子晶体管、量子机器人、分子电子学等）一般都对于尺寸变化非常敏感，这只是作为一个例子来说明恰当的封装对于这些技术的成功至关重要[102]。因此应该在研究基础纳米电子设备技术的同时，研究封装方案，以做出明智的决定来保证它们的商业生存能力。

本次调查的另一个观察结果是，迄今为止该领域的研究工作一直高度集中在参考文献［103，104］报道的少数几个实验室，它们追踪了每年在 IEEE 电子元器件及技术大会上发表的纳米技术方面论文的数量。

另外，新材料正不断从小公司和大学实验室研发出来，其应用多种多样，已经超过了上述讨论的范围[105]。

参考文献

1. H. Jiang, K. Moon, H. Dong, and F. Hua, Thermal Properties of Oxide Free Nano Non Noble Metal for Low Temperature Interconnect Technology, Proceedings of the 56th IEEE Electronic Components and Technology Conference, San Diego, CA, 2006, pp. 1969–1973
2. J.R. Sambles, An electron microscope study of evaporating gold particles: the Kelvin equation for liquid gold and the lowering of the melting point of solid gold particles, Proc. R. Soc. Lond. A 324 (1971) 339–351
3. M. Ohring, Materials Science of Thin Films: Deposition & Structure (2nd edition), Academic, San Diego, 2002, pp. 395–397

4. J.E. Morris, Single-electron transistors, in The Electrical Engineering Handbook (3rd edition): Electronics, Power Electronics, Optoelectronics, Microwaves, Electromagnetics, and Radar, R. C. Dorf (editor), CRC/Taylor & Francis, Boca Raton/London, 2006, pp. 3.53–3.64
5. R.A. Flinn and P.K. Trojan, Engineering Materials & Their Applications (2nd edition), Houghton-Mifflin, Boston, MA, 1981, pp. 75–77
6. T. Yamaguchi, M. Sakai, and N. Saito, Optical properties of well-defined granular metal systems, Phys. Rev. B 32(4) (1985) 2126–2130
7. M. Luniak, H. Hoeltge, R. Brodmann, and K.-J. Wolter, Optical Characterization of Electronic Packages with Confocal Microscopy, Proceedings of the 1st IEEE Electronics Systemintegration Technology Conference, Dresden, Germany, 2006, pp. 1318–1322
8. B. Koehler, B. Bendjus, and A. Striegler, Determination of Deformation Fields and Visualization of Buried Structures by Atomic Force Acoustic Microscopy, Proceedings of the 1st IEEE Electronics Systemintegration Technology Conference, Dresden, Germany, 2006, pp. 1330–1335
9. B. Michel, R. Dudek, and H. Walter, Reliability Testing of Polytronics Components in the Micro-Nano Region, Proceedings of the 5th International Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics, Wroclaw, Poland, 2005, pp. 13–15
10. S. Koh, R. Rajoo, R. Tummala, A. Saxena, and K.T. Tsai, Material Characterization for Nano Wafer Level Packaging Application, Proceedings of the 55th IEEE Electronic Components and Technology Conference, Orlando, FL, 2005, pp. 1670–1676
11. S. Bansal, E. Toimil-Molares, A. Saxena, and R. Tummala, Nanoindentation of Single Crystal and Polycrystalline Copper Nanowires, Proceedings of the 55th IEEE Electronic Components and Technology Conference, Orlando, FL, 2005, pp. 71–76
12. C.K.Y. Wong, H. Gu, B. Xu, and M.M. Fyuen, A New Approach in Measuring Cu-EMC Adhesion Strength by AFM, Proceedings of the 54th IEEE Electronic Components and Technology Conference, Las Vegas, NV, 2004, pp. 491–495
13. E.D. Dermitzaki, J. Bauer, B. Wunderle, and B. Michel, Diffusion of Water in Amorphous Polymers at Different Temperatures Using Molecular Dynamics Simulation, Proceedings of the 1st IEEE Electronics Systemintegration Technology Conference, Dresden, Germany, 2006, pp. 762–772
14. Y. Hayashi, H. Takizawa, M. Inoue, K. Niihara, and K. Suganuma, Ecodesigns and applications for noble metal nanoparticles by ultrasound process, IEEE Trans. Electron. Packag. Manuf. 28(4) (2005) 338–343 (also Proc. Polytronic 2004)
15. H. Jiang, K. Moon, and C.P. Wong, Synthesis of Ag–Cu Alloy Nanoparticles for Lead-Free Interconnect Materials, Proceedings of the 10th IEEE/CPMT International Symposium on Advanced Packaging Materials, Irvine, CA, 2005
16. S. Pothukuchi, Yi Li, and C.P. Wong, Shape Controlled Synthesis of Nanoparticles and Their Incorporation into Polymers, Proceedings of the 54th IEEE Electronic Components and Technology Conference, Las Vegas, NV, 2004, pp. 1965–1967
17. J. Xu, J. Xu, S. Bhattacharya, K. Moon, J. Lu, B. Englert, and P. Pramanik, Large-Area Processable High k Nanocomposite-Based Embedded Capacitors, Proceedings of the 56th IEEE Electronic Components and Technology Conference, San Diego, CA, 2006, pp. 1520–1532
18. A. Rasul, J. Zhang, and D. Gamota, Printed Organic Electronics with a High K Nanocomposite Dielectric Gate Insulator, Proceedings of the 56th IEEE Electronic Components and Technology Conference, San Diego, CA, 2006, pp. 167–170
19. R. Das, M. Poliks, J. Lauffer, and V. Markovich, High Capacitance, Large Area, Thin Film, Nanocomposite Based Embedded Capacitors, Proceedings of the 56th IEEE Electronic Components and Technology Conference, San Diego, CA, 2006, pp. 1510–1515
20. J. Lu, K.-S. Moon, and C.-P. Wong, High-k Polymer Nanocomposites as Gate Dielectrics for Organic Electronics Applications, Proceedings of the 57th IEEE Electronic Components and Technology Conference, Reno, NV, 2007
21. R. Kubacki, Molecularly Engineered Variable Nanocomposites to Embed Precision Capacitors On-Chip, Proceedings of the 56th IEEE Electronic Components and Technology Conference, San Diego, CA, 2006, pp. 161–166
22. Yi Li, S. Pothukuchi, and C.P. Wong, Development of a Novel Polymer–Metal Nanocomposite Obtained Through the Route of In Situ Reduction and It's Dielectric Properties, Proceedings

of the 54th IEEE Electronic Components and Technology Conference, Las Vegas, NV, 2004, pp. 507–513
23. J. Lu, K. Moon, J. Xu, and C.P. Wong, Dielectric Loss Control of High-*K* Polymer Composites by Coulomb Blockade Effects of Metal Nanoparticles for Embedded Capacitor Applications, Proceedings of the 10th IEEE/CPMT International Symposium on Advanced Packaging Materials, Irvine, CA, 2005 pp. 237–242
24. J. Xu and C.P. Wong, High-*K* Nanocomposites with Core–Shell Structured Nanoparticles for Decoupling Applications, Proceedings of the 55th IEEE Electronic Components and Technology Conference, Orlando, FL, 2005, pp. 1234–1240
25. J. Xu and C.P. Wong, Effects of the Low Loss Polymers on the Dielectric Behavior of Novel Aluminum-Filled High-*k* Nano-Composites, Proceedings of the 54th IEEE Electronic Components and Technology Conference, Las Vegas, NV, 2004, pp. 496–506
26. J. Lu, K. Moon, and C.P. Wong, Development of Novel Silver Nanoparticles/Polymer Composites as High *K* Polymer Matrix by In-Situ Photochemical Method, Proceedings of the 56th IEEE Electronic Components and Technology Conference, San Diego, CA, 2006, pp. 1841–1846
27. F. Wu and J.E. Morris, Characterizations of $(SiO_xCr_{1-x})N_{1-y}$ thin film resistors for integrated passive applications, Proceedings of the 53rd Electronic Components and Technology Conference, New Orleans, 2003, pp. 161–166
28. J.E. Morris, Recent progress in discontinuous thin metal film devices, Vacuum 50(1–2) (1998) 107–113
29. J.E. Morris, F. Wu, C. Radehaus, M. Hietschold, A. Henning, K. Hofmann, and A. Kiesow, Single Electron Transistors: Modeling and Fabrication, Proceedings of the 7th International Conference on Solid-State and Integrated Circuit Technology (ICSICT), Beijing, October 2004, pp. 634–639
30. L. Ekstrand, H. Kristiansen, and J. Liu, Characterization of Thermally Conductive Epoxy Nano Composites, Proceedings of the 28th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE'05), Vienna, 2005, pp. 19–23
31. L. Fan, B. Su, J. Qu, and C.P. Wong, Electrical and Thermal Conductivities of Polymer Composites Containing Nano-Sized Particles, Proceedings of the 54th IEEE Electronic Components and Technology Conference, Las Vegas, NV, 2004, pp. 148–154
32. H. Jiang, K. Moon, L. Zhu, J. Lu, and C.P. Wong, The Role of Self-Assembled Monolayer (SAM) on Ag Nanoparticles for Conductive Nanocomposite, Proceedings of the 10th IEEE/CPMT International Symposium on Advanced Packaging Materials, Irvine, CA, 2005
33. R. Das, J. Lauffer, and F. Egitto, Electrical Conductivity and Reliability of Nano- and Micro-Filled Conducting Adhesives for Z-Axis Interconnections, Proceedings of the 56th IEEE Electronic Components and Technology Conference, San Diego, CA, 2006, pp. 112–118
34. K. Moon, S. Pothukuchi, Yi Li, and C.P. Wong, Nano Metal Particles for Low Temperature Interconnect Technology, Proceedings of the 54th IEEE Electronic Components and Technology Conference, Las Vegas, NV, 2004, pp. 1983–1988
35. Yi Li, K. Moon, and C.P. Wong, Improvement of Electrical Performance of Anisotropically Conductive Adhesives, Proceedings of the 10th IEEE/CPMT International Symposium on Advanced Packaging Materials, Irvine, CA, 2005
36. Yi Li, K. Moon, and C.P. Wong, Electrical Property of Anisotropically Conductive Adhesive Joints Modified by Self-Assembled Monolayer (SAM), Proceedings of the 54th IEEE Electronic Components and Technology Conference, Las Vegas, NV, 2004, pp. 1968–1974
37. Yi Li and C.P. Wong, Novel Lead Free Nano Scale Non-Conductive Adhesive (NCA) Interconnect Materials for Ultra-Fine Pitch Electronic Packaging Applications, Proceedings of the 56th IEEE Electronic Components and Technology Conference, San Diego, CA, 2006, pp. 1239–1245
38. S. Joo and D.F. Baldwin, Demonstration for Rapid Prototyping of Micro-Systems Packaging by Data-Driven Chip-First Process Using Nano-Particles Metal Colloids, Proceedings of the 55th IEEE Electronic Components and Technology Conference, Orlando, FL, 2005, pp. 1859–1863
39. A. Moscicki, J. Felba, T. Sobierajski, J. Kudzia, A. Arp, and W. Meyer, Electrically Conductive Formulations Filled Nano Size Silver Filler for Ink-Jet Technology, Proceedings of the 5th International Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics,

Wroclaw, Poland, 2005, pp. 40–44
40. J. Kolbe, A. Arp, F. Calderone, E.M. Meyer, W. Meyer, H. Schaefer, and M. Stuve, Inkjettable Conductive Adhesive for Use in Microelectronics and Microsystems Technology, Proceedings of the 5th International Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics, Wroclaw, Poland, 2005, pp. 160–163
41. J.G. Bai, K.D. Creehan, and H.A. Kuhn, Inkjet printable nanosilver suspensions for enhanced sintering quality in rapid manufacturing, Nanotechnology 18 (2007) 1–5
42. W. Peng, V. Hurskainen, K. Hashizume, S. Dunford, S. Quander, and R. Vatanparast, Flexible Circuit Creation with Nano Metal Particles, Proceedings of the 55th IEEE Electronic Components and Technology Conference, Orlando, FL, 2005, pp. 77–82
43. J.G. Bai, Z.Z. Zhang, J.N. Calata, and G.-Q. Lu, Low-temperature sintered nanoscale silver as a novel semiconductor device-metallized substrate interconnect material, IEEE Trans. Compon. Packag. Technol. 29(3) (2006) 589–593
44. M. Nakamoto, M. Yamamoto, Y. Kashiwagi, H. Kakiuchi, T. Tsujimoto, and Y. Yoshida, A Variety of Silver Nanoparticle Pastes for Fine Electronic Circuit Patter Formation, Proceedings of the 6th International Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics, Tokyo, 2007
45. D. Wakuda, M. Hatamura, and K. Suganuma, Novel Room Temperature Wiring Process of Ag Nanoparticle Paste, Proceedings of the 6th International Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics, Tokyo, 2007
46. A. Moscicki, J. Felba, P. Gwiazdzinski, and M. Puchalski, Conductivity Improvement of Microstructures Made by Nano-Size-Silver Filled Formulations, Proceedings of the 6th International Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics, Tokyo, 2007
47. J.G. Bai, Z.Z. Zhang, J.N. Calata, and G.-Q. Lu, Characterization of Low-Temperature Sintered Nanoscale Silver Paste for Attaching Semiconductor Devices, Proceedings of the 7th IEEE CPMT Conference on High Density Microsystem Design and Packaging and Component Failure Analysis (HDP'05), Shanghai, 2005, pp. 272–276
48. P.M. Raj, P. Muthana, T.D. Xiao, L. Wan, D. Balaraman, I.R. Abothu, S. Bhattacharya, M. Swaminathan, and R. Tummala, Magnetic Nano-Composites for Organic Compatible Miniaturized Antennas and Inductors, Proceedings of the 10th IEEE/CPMT International Symposium on Advanced Packaging Materials, Irvine, CA, 2005
49. R. Doraiswami and R. Tummala, Nano-Composite Lead-Free Interconnect and Reliability, Proceedings of the 55th IEEE Electronic Components and Technology Conference, Orlando, FL, 2005, pp. 871–873
50. P. Lall, S. Islam, J. Suhling, and G. Tian, Nano-Underfills for High-Reliability Applications in Extreme Environments, Proceedings of the 55th IEEE Electronic Components and Technology Conference, Orlando, FL, 2005, pp. 212–222
51. Y. Sun, Z. Zhang, and C.P. Wong, Photo-Definable Nanocomposite for Wafer Level Packaging, Proceedings of the 55th IEEE Electronic Components and Technology Conference, Orlando, FL, 2005, pp. 179–184
52. Y. Sun and C.P. Wong, Study and Characterization on the Nanocomposite Underfill for Flip Chip Applications, Proceedings of the 54th IEEE Electronic Components and Technology Conference, Las Vegas, NV, 2004, pp. 477–483
53. Y. Sun, Z. Zhang, and C.P. Wong, Fundamental Research on Surface Modification of Nano-Size Silica for Underfill Applications, Proceedings of the 54th IEEE Electronic Components and Technology Conference, Las Vegas, NV, 2004, pp. 754–760
54. W. Guan, S.C. Verma, Y. Gao, C. Andersson, Q. Zhai, and J. Liu, Characterization of Nanoparticles of Lead Free Solder Alloys, Proceedings of the 1st IEEE Electronics Systemintegration Technology Conference, Dresden, Germany, 2006, pp. 7–12
55. K. Mohan Kumar, V. Kripesh, and A.A.O. Tay, Sn–Ag–Cu Lead-Free Composite Solders for Ultra-Fine-Pitch Wafer-Level Packaging, Proceedings of the 56th IEEE Electronic Components and Technology Conference, San Diego, CA, 2006, pp. 237–243
56. M. Amagai, A Study of Nano Particles in SnAg-Based Lead Free Solders for Intermetallic Compounds and Drop Test Performance, Proceedings of the 56th IEEE Electronic Components and Technology Conference, San Diego, CA, 2006, pp. 1170–1190

57. K.M. Kumar, V. Kripesh, and A.A.O. Tay, Sn-Ag-Cu Lead-Free Composite Solders for Ultra-Fine-Pitch Wafer-Level Packaging, Proceedings of the 56th IEEE Electronic Components and Technology Conference, San Diego, CA, 2006
58. A. Lee, K.N. Subramanian, and J.-G. Lee, Development of Nanocomposite Lead-Free Electronic Solders, Proceedings of the 10th IEEE/CPMT International Symposium on Advanced Packaging Materials, Irvine, CA, 2005
59. K. Zhang, M.M.F. Yuen, J.Y. Miao, N. Wang, and D.G.W. Xiao, Thermal Interface Material with Aligned CNT Growing Directly on the Heat Sink Surface and Its Application in HB-LED Packaging, Proceedings of the 56th IEEE Electronic Components and Technology Conference, San Diego, CA, 2006, pp. 177–182
60. T. Wang, M. Jonsson, E. Nystrom, Z. Mo, E.E.B. Campbell, and J. Liu, Development and Characterization of Microcoolers Using Carbon Nanotubes, Proceedings of the 1st IEEE Electronics Systemintegration Technology Conference, Dresden, Germany, 2006, pp. 881–885
61. J. Xu and T.S. Fisher, Enhanced Thermal Contact Conductance Using Carbon Nanotube Array Interfaces, IEEE Trans. Compon. Packag. Technol. 29(2) (2006) 261–267
62. H.A. Zhong, S. Rubinsztajn, A. Gowda, D. Esler, D. Gibson, D. Bucklet, J. Osaheni, and S. Tonapi, Utilization of Carbon Fibers in Thermal Management of Microelectronics, Proceedings of the 10th IEEE/CPMT International Symposium on Advanced Packaging Materials, Irvine, CA, 2005
63. K. Zhang, G.-W. Xiao, C.K.Y. Wong, H.-W. Gu, M.M.F. Yuen, P.C.H. Chan, and B. Xu, Study on Thermal Interface Material With Carbon Nanotubes and Carbon Black in High-Brightness LED Packaging with Flip-Chip Technology, Proceedings of the 55th IEEE Electronic Components and Technology Conference, Orlando, FL, 2005, pp. 60–65
64. T.-M. Lee, K.-C. Chiou, F.-P. Tseng, and C.-C. Huang, High Thermal Efficiency Carbon Nanotube–Resin Matrix for Thermal Interface Materials, Proceedings of the 55th IEEE Electronic Components and Technology Conference, Orlando, FL, 2005, pp. 55–59
65. J. Liu, M.O. Olorunyomi, X. Lu, W.X. Wang, T. Aronsson, and D. Shangguan, New Nano-Thermal Interface Material for Heat Removal in Electronics Packaging, Proceedings of the 1st IEEE Electronics Systemintegration Technology Conference, Dresden, Germany, 2006, pp. 1–6
66. Z. Mo, R. Morjan, J. Anderson, E.E.B. Campbell, and J. Liu, Integrated Nanotube Microcooler for Microelectronics Applications, Proceedings of the 55th IEEE Electronic Components and Technology Conference, Orlando, FL, 2005, pp. 51–54
67. L. Ekstrand, Z. Mo, Y. Zhang, and J. Liu, Modelling of Carbon Nanotubes as Heat Sink Fins in Microchannels for Microelectronics Cooling, Proceedings of the 5th International Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics, Wroclaw, Poland, 2005, pp. 185–187
68. L. Zhu, Y. Xiu, D. Hess, and C.P. Wong, In-Situ Opening Aligned Carbon Nanotube Films/Arrays for Multichannel Ballistic Transport in Electrical Interconnect, Proceedings of the 56th IEEE Electronic Components and Technology Conference, San Diego, CA, 2006, pp. 171–176
69. R.T. Pike, R. Dellmo, J. Wade, S. Newland, G. Hyland, and C.M. Newton, Metallic Fullerene and MWCNT Composite Solutions for Microelectronics Subsystem Electrical Interconnection Enhancement, Proceedings of the 54th IEEE Electronic Components and Technology Conference, Las Vegas, NV, 2004, pp. 461–465
70. J. Ding, S. Rea, D. Linton, E. Orr, and J. MacConnell, Mixture Properties of Carbon Fibre Composite Materials for Electronics Shielding in Systems Packaging, Proceedings of the 1st IEEE Electronics Systemintegration Technology Conference, Dresden, Germany, 2006, pp. 19–25
71. J.-C. Chiu, C.-M. Chang, W.-H. Cheng, and W.-S. Jou, High-Performance Electromagnetic Susceptibility for a 2.5Gb/s Plastic Transceiver Module Using Multi-Wall Carbon Nanotubes, Proceedings of the 56th IEEE Electronic Components and Technology Conference, San Diego, CA, 2006, pp. 183–186
72. C.-M. Chang, J.-C. Chiu, C.-Y. Yeh, W.-S. Jou, Y.-F. Lan, Y.-W. Fang, J.-J. Lin, and W.-H. Cheng, Electromagnetic Shielding Performance for a 2.5Gb/s Plastic Transceiver Module Using Dispersive Multiwall Carbon Nanotubes, Proceedings of the 57th IEEE Electronic

Components and Technology Conference, Reno, NV, 2007
73. J. Li and J.K.. Lumpp, Electrical and Mechanical Characterization of Carbon Nanotube Filled Conductive Adhesive, Proceedings of the IEEEAC, 2006, P. 1519
74. L. Xuechun and L. Feng, The Improvement on the Properties of Silver-Containing Conductive Adhesives by the Addition of Carbon Nanotube, Proceedings of the 6th IEEE CPMT Conference on High Density Microsystem Design and Packaging and Component Failure Analysis (HDP'04), Shanghai, 2004, pp. 382–384
75. A.M. Bondar, A. Bara, D. Patroi, and P.M. Svasta, Carbon Mesophase/Carbon Nanotubes Nanocomposite – Functional Filler for Conductive Pastes, Proceedings of the 5th International Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics, Wroclaw, Poland, 2005, pp. 215–218
76. A. Bara, A.M. Bondar, and P.M. Svasta, Polymer/CNTs Composites for Electronics Packaging, Proceedings of the 1st IEEE Electronics Systemintegration Technology Conference, Dresden, Germany, 2006, pp. 334–336
77. R.-J. Lin, Y.-Y. Hsu, Y.-C. Chen, S.-Y. Cheng, and R.-H. Uang, Fabrication of Nanowire Anisotropic Conductive Film for Ultra-Fine Pitch Flip Chip Interconnection, Proceedings of the 55th IEEE Electronic Components and Technology Conference, Orlando, FL, 2005, pp. 66–70
78. S. Fiedler, M. Zwanzig, R. Schmidt, E. Auerswald, M. Klein, W. Scheel, and H. Reichl, Evaluation of Metallic Nano-Lawn Structures for Application in Microelectronics Packaging, Proceedings of the 1st IEEE Electronics Systemintegration Technology Conference, Dresden, Germany, 2006, pp. 886–891
79. H.P. Wu, J.F. Liu, X.J. Wu, M.Y. Ge, Y.W. Wang, G.Q. Zhang, and J.Z. Jiang, High conductivity of isotropic conductive adhesives filled with silver nanowires, Int. J. Adhes. Adhes. 26 (2006) 617–621
80. H. Wu, X. Wu, J. Liu, G. Zhang, Y. Wang, Y. Zeng, and J. Jing, Development of a Novel Isotropic Conductive Adhesive Filled with Silver Nanowires, J. Compos. Mater. 40(21) (2006) 1961–1969
81. A. Naeemi, G. Huang, and J. Meindl, Performance Modeling for Carbon Nanotube Interconnects in On-Chip Power Distribution, Proceedings of the 57th IEEE Electronic Components and Technology Conference, Reno, NV, 2007
82. Y. Chai, J. Gong, K. Zhang, P.C.H. Chan, and M.M.F. Yuen, Low Temperature Transfer of Aligned Carbon Nanotube Films Using Liftoff Technique, Proceedings of the 57th IEEE Electronic Components and Technology Conference, Reno, NV, 2007
83. C.-J. Wu, C.-Y. Chou, C.-N. Han, and K.-N. Chiang, Simulation and Validation of CNT Mechanical Properties – The Future Interconnection Method, Proceedings of the 57th IEEE Electronic Components and Technology Conference, Reno, NV, 2007
84. A. Ruiz, E. Vega, R. Katiyar, and R. Valentin, Novel Enabling Wire Bonding Technology, Proceedings of the 57th IEEE Electronic Components and Technology Conference, Reno, NV, 2007
85. G.A. Riley, Nanobump Flip Chips, Advanced Packaging, April 2007, pp. 18–20
86. L. Zhu, Y. Sun, J. Xu, Z. Zhang, D.W. Hess, and C.P. Wong, Aligned Carbon Nanotubes for Electrical Interconnect an Thermal Management, Proceedings of the 55th IEEE Electronic Components and Technology Conference, Orlando, FL, 2005, pp. 44–50
87. L.-N. Tsai, G.-R. Shen, Y.-T. Cheng, and W. Hsu, Power and Reliability Improvement of an Electro-Thermal Microactuator Using Ni-Diamond Nanocomposite, Proceedings of the 54th IEEE Electronic Components and Technology Conference, Las Vegas, NV, 2004, pp. 472–476
88. K.M. Klein, J. Zheng, A. Gewirtz, D.S. Sarma, S. Rajalakshmi, and S.K. Sitaraman, Array of Nano-Cantilevers as a Bio-Assay for Cancer Diagnosis, Proceedings of the 55th IEEE Electronic Components and Technology Conference, Orlando, FL, 2005, pp. 583–587
89. B. Lee, R. Pamidigantham, and C.S. Premachandran, Development of Polymer Waveguide Using Nano-Imprint Method for Chip to Chip Optical Communication and Study the Suitability on Organic Substrates, Proceedings of the 56th IEEE Electronic Components and Technology Conference, San Diego, CA, 2006
90. P. Dixit and J. Miao, Fabrication of High Aspect Ratio 35 Micron Pitch Nano-Interconnects for Next Generation 3-D Wafer Level Packaging by Through-Wafer Copper Electroplating, Proceedings of the 56th IEEE Electronic Components and Technology Conference, San Diego, CA, 2006, pp. 388–393

91. S. Spiesshoefer, L. Schaper, S. Burkett, G. Vangara, Z. Rahman, and P. Arunasalam, Z-Axis Interconnects Using Fine Pitch, Nanoscale Through-Silicon Vias: Process Development, Proceedings of the 54th IEEE Electronic Components and Technology Conference, Las Vegas, NV, 2004, pp. 466–471
92. A.O. Aggarwal, P.M. Raj, V. Sundaram, D. Ravi, S. Koh, and R.R. Tummala, 50 Micron Pitch Wafer Level Packaging Testbed with Reworkable IC-Package Nano Interconnects, Proceedings of the 55th IEEE Electronic Components and Technology Conference, Orlando, FL, 2005, pp. 1139–1146
93. S. Bansal, A. Saxena, and R.R. Tummala, Nanocrystalline Copper and Nickel as Ultra High-Density Chip-to-Package Interconnections, Proceedings of the 54th IEEE Electronic Components and Technology Conference, Las Vegas, NV, 2004, pp. 1647–1651
94. A.O. Aggarwal, K. Naeli, P.M. Raj, F. Ayazi, S. Bhattacharya, and R.R. Tummala, MEMS Composite Structures for Tunable Capacitors and IC-Package Nano Interconnects, Proceedings of the 54th IEEE Electronic Components and Technology Conference, Las Vegas, NV, 2004, pp. 835–842
95. A.O. Aggarwal, P.M. Raj, I.R. Abothu, M.D. Sacks, A.A.O. Tay, and R.R. Tummala, New Paradigm in IC-Package Interconnections by Reworkable Nano-Interconnects, Proceedings of the 54th IEEE Electronic Components and Technology Conference, Las Vegas, NV, 2004, pp. 451–460
96. R. Doraiswami and M. Muthuswamy, Nano Bio Embedded Fluidic Substrates: System Level Integration Using Nano Electrodes for Food Safety, Proceedings of the 56th IEEE Electronic Components and Technology Conference, San Diego, CA, 2006, pp. 158–160
97. R. Doraiswami, Embedded Nano Nickel Interconnects and Electrodes for Next Generation 15 Micron Pitch Embedded Bio Fluidic Sensors in FR4 Substrates, Proceedings of the 56th IEEE Electronic Components and Technology Conference, San Diego, CA, 2006, pp. 1323–1325
98. G.Q.(Kouchi) Zhang, M. Graef, and F. van Roosmalen, The Rationale and Paradigm of "More than Moore", Proceedings of the 56th IEEE Electronic Components and Technology Conference, San Diego, CA, 2006, pp. 151–157
99. A.P. Malshe, Development of a Curriculum in Nano and MEMS Packaging and Manufacturing for Integrated Systems to Prepare Next Generation Workforce, Proceedings of the 54th IEEE Electronic Components and Technology Conference, Las Vegas, NV, 2004, pp. 1706–1711
100. T. Zerna and K.-J. Wolter, Developing a Course About Nano-Packaging, Proceedings of the 55th IEEE Electronic Components and Technology Conference, Orlando, FL, 2005, pp. 1925–1929
101. A. Govind and F. Gahghahi, Development of Organic Flip Chip Packaging Technology for Nanometer Silicon Incorporating Copper Metallization and Low-*k* Dielectric, Proceedings of the 54th IEEE Electronic Components and Technology Conference, Las Vegas, NV, 2004, pp. 347–351
102. J.E. Morris, Nanodot Systems Reliability Issues, Proceedings of the Smart Systems Integration Conference, Paris, 2007
103. J.E. Morris, Nanopackaging: Nanotechnologies in Electronics Packaging, Proceedings of the 8th IEEE CPMT Conference on High Density Microsystem Design and Packaging and Component Failure Analysis (HDP'06), Shanghai, 2006, pp. 109–115
104. J.E. Morris, Nanopackaging: Nanotechnologies in Electronics Packaging, Proceedings of the 1st IEEE Electronics Systemintegration Technology Conference, Dresden, Germany, 2006, pp. 873–880
105. E. Suhir, New Nano-Particle Material (NPM) for Micro- and Opto-Electronic Packaging Applications, Proceedings of the 10th IEEE/CPMT International Symposium on Advanced Packaging Materials, Irvine, CA, 2005

第2章　模拟技术和应用

C. Bailey，H. Lu，S. Stoyanov，T. Tilford，
X. Xue，M. Alam，C. Yin，M. Hughes

2.1　简介

目前，数值模拟技术和软件正用于保证各种微电子和微系统器件的设计质量。因为其用户不得不在更短的上市时间内生产出可靠产品，所以用户对这些分析工具的性能要求正在急剧提高。

这就要求分析工具能表征多种长度尺度和时间范围内的不同现象和物理本质之间的互动关系。现在，许多软件供应商正在将多物理场和多级尺度技术变为现实。图2.1所示的结构图从设备制造、封装、测试和鉴定及最终的工作性能的角度，说明了基于物理学的各种模拟工具和微系统设备运行状况与可靠性的预测最优化之间的相互作用。

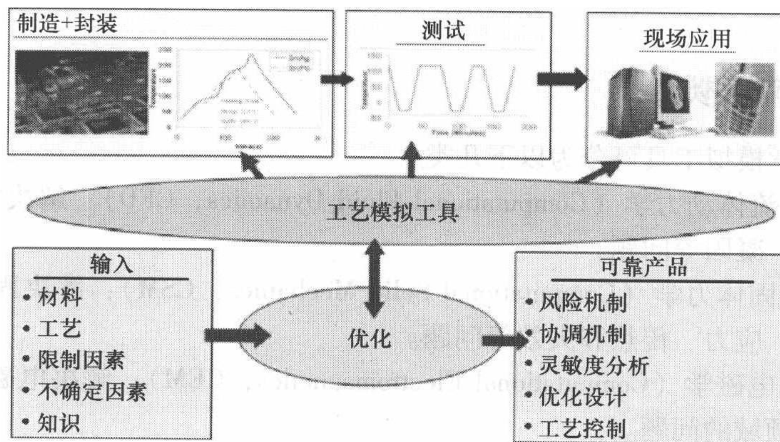


图2.1　优化驱动的数值模拟，用于预测可靠的纳米封装微系统

本章讨论了各种模拟工具的现状。这些工具可用于评估纳米技术对微系统制造/封装和测试的影响。本章分为四部分：模拟技术，模拟技术在制造工艺方面的应用，模拟技术在装配工艺方面的应用，以及模拟技术在可靠性预测方面的应用。

2.2 模拟技术

所有的物质都是由原子和分子组成的，其性质最终由量子物理学的定律支配。物质是一个离散实体的集合，然而在宏观世界里这一事实经常被忽略。这是因为连续性理论及其方法能合理地描述“宏观”这一尺度级别下材料的特性。用于各个尺度级别的模拟工具的分类如图 2.2 所示。

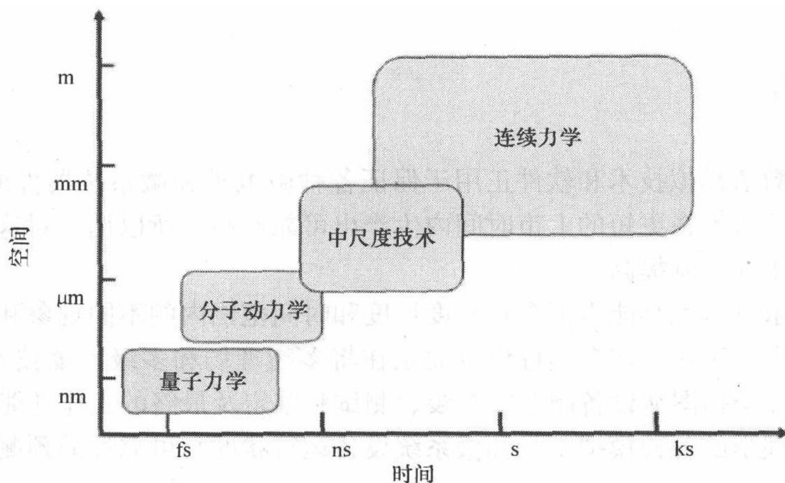


图 2.2 适用于各个尺度级别的模拟工具分类

2.2.1 连续模拟

连续力学模拟工具可分为以下几类：

1）计算流体动力学（Computational Fluid Dynamics，CFD）：解决如流体流动、传热、燃烧、凝固等问题。

2）计算固体力学（Computational Solid Mechanics，CSM）：解决固体结构中变形、动力学、应力、传热和失效等问题。

3）计算电磁学（Computational Electromagnetics，CEM）：解决电磁学、静电学和静磁学等领域的问题。

过去，连续力学模拟软件大多专注于预测独立的物理现象，直到最近软件供应商才强力推动研发多物理场或跨学科的软件工具。这些软件工具旨在把握主流物理学分支（如流体力学、热学、力学和电学等）间复杂的相互作用。

对大多数电子组件而言，使用这些基于连续介质假设的模拟软件是合理的。因为与原子/分子的尺寸相比，这些组件的特征尺寸足够大，以至于任一组件的原子数量都是天文数字。表 2.1 详细说明了微系统封装用户使用的、商业化的连续介质力学模拟软件。

表 2.1　基于连续介质的部分模拟工具

软　件	网　址
ANSYS	http：//www. ansys. com
COMSOL	http：/www. comsol. com
ANSOFT	http：//www. ansoft. com
FLOMERICS	http：//www. flomerics. com
PHYSICA	http：//www. physica. co. uk

2.2.2　原子级与多尺度模拟技术

为了模拟一个纳米级的结构，使用的模拟方法必须同时考虑该结构，以及组成该结构的原子和分子之间的相互作用。这种模拟技术称为原子级模拟，而最常用的原子级模拟方法就是分子动力学（Molecular Dynamics，MD）。

Alder 和 Wainwright[1]首次利用分子动力学模拟了一个硬球系统。经典的分子动力学模拟方法采用简单的势函数来描述原子和分子间相互作用，并假定势函数包含了电子的平均效应。第一原则 MD 模拟方法考虑了离子间相互作用及离子和原子间相互作用，并追踪了电子的分布状况和离子的运动[2]。而嵌入原子模拟方法（Embedded Atom Method，EAM）及其变形，如修正嵌入原子法（Modified EAM），则在 MD 模拟方法中加入一个由电子效应造成的独立势能量，从而提高了经典 MD 模拟方法的功能[3]。

在经典的 MD 模拟中，最重要的输入是势函数。通常，这个函数取决于许多原子的位置。但在许多情况下最重要的术语是“成对”，即势能值仅取决于两个原子之间的距离。这一类型的势函数中，最著名的例子是雷纳德-琼斯势函数（Lenard-Jones potential）[4]。然而，即使采用这个简单的势函数，采用 MD 方法可模拟的原子数量与任意一个宏观小物体中的原子数量相比还是非常少。甚至在大尺度的 MD 模拟中，原子的数量也是限制在几百万，而且模拟时间只在 ps（皮秒）到 ns（纳秒）之间。

为了建立原子级模型和连续介质模型之间的尺度差和时间差的过渡，可以采用细胞颗粒（Particle-in-cell）法[5]。这种方法考虑了宏观系统中发生的物理现象中原子的相互作用。另一种方法是原子连续体力学（Atomistic-Continuum Mechanics，ACM），它将材料的原子性质和连续力学结合了起来[6]。这种方法考虑了晶格结构和原子间的相互作用。采用该方法能推测材料的宏观机械性能，但是不能研究原子动力学的内容。

2.2.3　不确定性及优化模拟

现已证明，对各种电子产品的虚拟原型制作和制造工艺进行基于模拟的优化，

是设计初期阶段工艺特性描述和产品开发的一种有效方法[7]。

纳米制造和纳米封装设计本身是一项极为复杂的工程任务。纳米结构的复杂性常导致实际的原型制作和测试十分困难或过于昂贵。因此，在设计的初期阶段，非常有必要采用数值仿真方法来模拟系统的物理性能，并采用相关技术对系统的风险和可靠性进行量化和优化。确定性和随机仿真方法能帮助管理和减轻设计失效的相关风险，因而正成为现代设计中很有价值的工具。

计算机优化技术可以帮助确定最佳的设计/工艺规范，协助制定能实现纳米结构性能和可靠性最优化的设计原则。然而，从确定性的角度来说，实际上这些封装或工艺优化设计，与安全可靠的设计方案相去甚远。其原因是纳米电子工艺各方面固有的不确定性，即纳米结构的制造工艺参数和/或运行工艺参数（如运行温度、湿度等）、尺寸公差、材料的物理特性等都会自然地变化。

可采取几种不同的概念和方法对不确定性进行建模和量化，目前最流行的是采用概率理论。其主要优势在于其能够利用概率分布函数（Probability Distribution Function，PDF）来量化一个设计参数或工艺参数的不确定性。这一重要概念涉及所谓的极限状态函数（失效面）的定义，该函数能将可靠性量化。极限状态是不确定的（随机的）设计、材料或工艺参数 x_1，x_2，…，x_n的函数，并为每个参数都分配适当的概率分布函数来描述它们的不确定性。极限状态函数可以表达为

$$g(x_1,\ x_2,\ \cdots,\ x_n)=0 \tag{2.1}$$

失效域由 $g(x)<0$ 来定义，而失效概率 p_f则通过求解下列多维积分计算得到：

$$p_f=\int_{g(x)<0} f_X(x_1,x_2,\cdots,x_n)\,\mathrm{d}x_1\mathrm{d}x_2\cdots\mathrm{d}x_n \tag{2.2}$$

式中，f为不确定性输入变量的联合概率分布函数。

抽样法是评估确定性的常用技术。如在蒙特卡罗模拟法中，根据参数概率分布产生随机变量的样本，然后直接利用可靠性函数对样本进行评估和检查，以确定是否产生失效[8]。样本中失效采样点（其失效通过极限状态函数表征）的比例会接近失效概率。这些方法的缺点是需要对大量的采样点进行评估。如果采用实验或高保真分析，一个单独的评估就可能复杂、昂贵并且耗时。降阶模型可用来克服此缺点。降价模型能对工艺或设计进行快速分析，因此能够对可靠性函数进行快速评估。

另一个计算失效概率的数值方法则利用一阶或二阶泰勒级数对极限状态函数进行逼近。这些方法被称为一阶可靠性方法（First-Order Reliability Method，FORM）和二阶可靠性方法[9]。

目前，研究人员对有可能克服概率性方法局限性、并以更好的方式处理“主观”不确定性（如对建模过程的缺乏了解）的非概率不确定模型的兴趣不断增加。这类模型包括证据理论[10]、模糊集合和可能性理论[11]及基于区间的方法[12]。

不确定性建模是基于可靠性的优化步骤的关键部分。在一个优化设计的数值框架中集成可靠性评估就产生了一个功能强大、高性价比的设计方法。该方法能处理并满足概率约束。不确定性条件下的一个一般问题可以定义为

$$\min_{x} F(x) \quad \text{条件是}\ P(g(x<0)) \leqslant p \tag{2.3}$$

式中，$F(x)$ 为目标函数（设计人员要提高的设计或工艺的特定方面）；p 为与状态极限函数 $g(x)$ 有关的失效概率的容许极限。

上述的优化问题可以采用多种数值技巧进行求解。有兴趣的读者可以阅读参考文献［13］来获取该问题最常用数值优化技巧的详细信息。基于可靠性的设计优化方案，能自动便捷地对由矢量 x 定义的设计空间进行搜索，以确定同时满足目标函数和不确定性（概率性的）要求的最佳参数设置。

2.2.4 建模工具将面临的挑战

现在，市场上有大量的计算力学方面的软件工具。这些软件工具为制造工程师提供的知识和设计原则能帮助他们及时地交付可靠的产品，而且其产品成本比只通过物理样机设计的花费更低。虽然计算力学软件现已用于设计生产工艺，但是依旧面临许多挑战。这些挑战可分为如下几类：

1）多物理场。许多封装工艺都受到不同物理过程间强耦合的支配。计算力学工具目前正在解决多物理场计算的需要，但是精确地捕捉这些计算中的物理现象，需要更多的努力。

2）多学科。热、电、力和环境及其他因素在微系统产品的设计和封装中很重要。如果计算力学工具能允许来自不同学科的工程师在设计初期就交换他们各自的要求，这将极大地缩短生产周期。

3）多尺度。纳米封装工艺受不同尺度（纳米-微米-中等-宏观）现象的支配。这就需要特定技术来提供不同尺度下模拟工具之间的无缝连接。

4）快速计算。解决高级非线性偏微分方程的计算力学软件的计算强度大而速度缓慢。因而，纳米制造和封装工艺的模拟就需要降阶模型（或紧凑模型）。虽然降价模型并不像高仿真的有限元或原子模型那样精确，但是它们能使设计工程师在设计早期快速消除许多毫无吸引力的设计。

5）生命周期的考虑。目前的计算力学分析软件仅有限地考虑了影响产品生命周期的主要因素，如可靠性、维护和寿命终结处理等。将来的模型将会包括产品整个生命周期的考虑事项，如绿色产品、可靠性、回收、拆卸和处理。

6）变化风险的消解。目前，计算力学软件中用到的产品和工艺模型通常都忽略了工艺变化、制造误差及不确定性，而这些对纳米封装十分重要。将来的模型将包括这些类型的参数以帮助预测制造风险。设计工程师可利用制造风险的预测结果来实施特定的风险缓冲策略。

2.3 建模在制造工艺方面的应用

本节论述的制造工艺主要用于制备电子系统纳米封装的纳米结构，本节讨论了纳米级制造的三种技术，分别说明了自下而上（电沉积）和自上而下（聚焦离子束和印制成形）的纳米制备方法。

2.3.1 聚焦离子束工艺模拟

聚焦离子束（Focused Ion Beam，FIB）是微米或纳米尺度下在一个指定区域中去除将材料或是将材料沉积在其表面的一种铣削工艺。聚焦离子束的工作原理是采用高能镓离子 Ga+（或其他离子）对目标表面进行撞击，使少量的材料以二次离子、自然原子和二次电子的形式溅射出去，从而实现在目标表面去除材料。

与其他传统方法相比，聚焦离子束工艺极大地降低了对受离子撞击表面的伤害。聚焦离子束工艺需控制的一个关键变量是深度变化值。该变量的正确控制对保证恰当地制造出三维纳米装置、微缩物体、各种微系统的外壳和模具都至关重要。

目前，研究人员已经开发出了一个数学模型，该模型可用来预测刻蚀形状或是计算达到预定形状所需要的停顿时间[14,15]。该模型假设在目标表面存在一个正方形的像素矩阵。然后溅射模型被分布到该像素矩阵的每一个元素上，并由此建立了一个将任意像素（i，j）上溅射停顿时间 t_{ij}与溅射深度 H_{ij}联系起来的线性方程组。如下给出了该模型的简单描述。

如果（x_i，y_j）表示像素（i，j）的中心，那么因去除该像素上的材料而产生的溅射深度可以表示为

$$H_{ij} = \iint \frac{\Phi(x,y)}{\eta} f_{x,y}(x_i, y_j) Y(E_0, \alpha_{x_i, y_j}) t_{x,y} \mathrm{d}x\mathrm{d}y \tag{2.4}$$

式中，H_{ij}为在点（x_i，y_j）处的溅射深度；$\Phi(x, y)$为在点（x，y）处的离子通量（即每平方厘米上每秒通过的离子数目，单位是$/(\mathrm{cm}^2 \cdot \mathrm{s})$）；$\eta$为目标材料的原子密度（每立方厘米的原子个数，单位是$/\mathrm{cm}^3$）；$Y(E_0, \alpha_{x_i,y_j})$为溅射产额（在点（x_i，y_j）处每个入射的离子所切除目标表面的原子数量）；$t_{x,y}$为点（x_i，y_j）处离子束的停留时间；$f_{x,y}(x_i, y_j)$为在两个维度上离子束的密度分布函数。

式（2.4）中的溅射产额是点（x_i，y_j）处离子束的入射角 α_{x_i,y_j}、离子能 E_0 及离子源和目标材料的种类的函数。通常，溅射产额从垂直的离子束入射开始增加，在离子束入射角为60°~85°的范围达到最大值，随后由于临界入射下的强烈反射而迅速下降。下式是描述了溅射产额对入射角的依赖关系的经典经验公式，该公式由最初 Yamamura[16]提出，公式为

$$Y(E_0, \alpha) = Y(E_0, 0)\ \frac{\exp\left\{f\left[1 - \frac{1}{\cos\alpha}\right]\cos\alpha_{\mathrm{opt}}\right\}}{(\cos\alpha)^f} \tag{2.5}$$

式中，$Y(E_0, \alpha)$ 为以离子能 E_0 和名义入射角 α 入射时的溅射产额；f 和 α_{opt} 用于拟合实验数据，且 α_{opt} 是获得最大溅射产额时的名义入射角。

式（2.4）的密度分布函数 $f_{x,y}(x_i, y_j)$ 则体现了离子束的几何尺寸。即如果已经假定了二元高斯密度函数，那么

$$f_{x,y}(x_i, y_j) = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}\right)^2 e^{-\frac{r^2}{2\sigma^2}} \tag{2.6}$$

式中，$r^2 = (x_i - x)^2 + (y_j - y)^2$，用于定义聚焦在（$x$，$y$）上的离子束的径向坐标。

图 2.3 所示的聚焦离子束模拟示例采用了上述模型来预测离子的停顿时间和刻蚀形状。该示例采用上述模型计算出各个像素单元上的停顿时间，以便利用已给定参数的离子束溅射出一个含预定义的抛物线形状的腔体。该抛物线形状已预先定义，其最大深度为 2μm。该示例分析假设离子束呈正态分布，其标准差 σ = 0.075μm，$\Phi(x, y) = 1 \times 10^{19}$ 个离子/(cm^2 · s)，$\eta = 5 \times 10^{22}$ 个原子/cm^3，3μm × 3μm 的目标区域的像素网格是 20 × 20。目标表面是硅材料，而溅射产额则是假定入射离子为 20keV 镓离子时利用式（2.5）计算得到的。

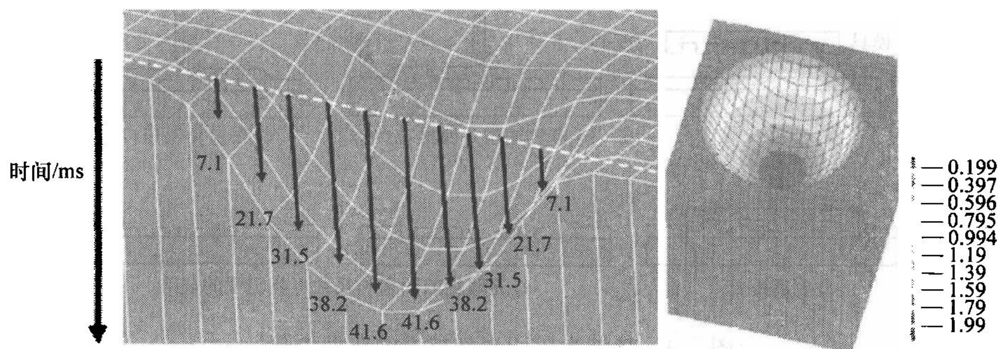


图 2.3　对聚焦离子束研磨抛物线外形特征的建模
——材料横截面上各像素的研磨时间（左图）和等深线（单位为 μm）

可通过考虑再沉积来改善上述的聚焦离子束溅射模型。式（2.7）给出的数学模型假设：从源像素单元（i, j）再次溅射到另一个目标像素单元（k, l）上的原子或离子的数量，取决于两个单元的相对位置与其各自的方向[17]。材料的再沉积体积 R_{ij} 是溅射体积 S_{ij} 的函数，且可通过下式计算得到：

$$R_{ij} = \frac{F(\beta) - F(\gamma)}{F(180°)} S_{ij} \quad 其中\ F(x) = \frac{\pi r^3}{3}(\cos^3 x - 3\cos x + 2) \tag{2.7}$$

式中，β 和 γ 分别是从源单元（i, j）的中心到目标单元（k, l）内任意可能位置所测得的最小和最大角度。并且，单元（k, l）上的再沉积体积是来自其他所有源单元（i, j）的再沉积量的总和。这个模型假设每个单元再沉积之后的总位移垂直于该单元的表面。

最近该领域的研究工作主要探讨如何模拟由离子束溅射过程造成的波痕层形成

过程的非线性动力学特性[18]。因为波纹层在各类纳米技术领域的应用潜力，模拟和理解波痕层的形成过程正日益受到人们的关注。

2.3.2 纳米压印光刻工艺模拟

纳米压印光刻（Nano-Imprint Lithography，NIL）是最有吸引力和最有前途的纳米制造工艺之一。该工艺能够利用各种材料提供低成本、高产额、小至6nm尺寸的图案[19]。

热纳米压印光刻是一种典型的纳米压印光刻工艺。热压印工艺是利用热塑性聚合物实现的。图2.4给出了热压印工艺的几个步骤，先对一块聚合物和一个纳米制造的标准模具（根据特定的规格要求制造的、刻有特定图案的精密模具）在高于该聚合物玻璃转化温度（T_g）的温度下进行预热；然后将模具压入聚合物中，这样就在聚合物上形成了模具的阴文；当模具受压并保持此状态时，将聚合物冷却至T_g以下、并使之硬化，从而在聚合物上形成了模具图案的轮廓；最后撤掉模具上的压印力并剥离模具。

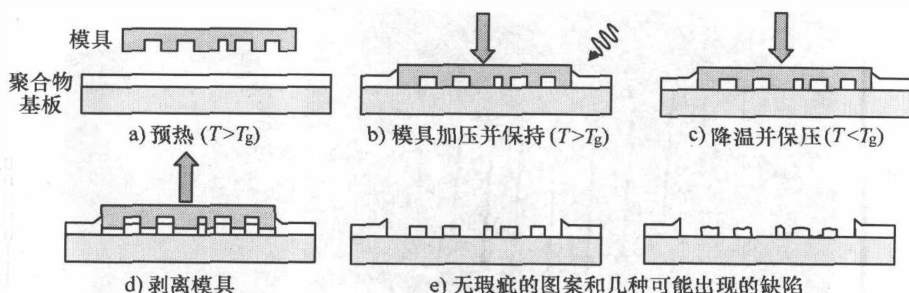


图2.4 热纳米压印光刻技术的典型步骤

与纳米压印光刻相关的典型问题有聚合物膜压印后的机械应力、大变形和残余厚度。聚合物薄膜压印后的横截面轮廓是压印压力、聚合物原始厚度、纳米空洞尺寸或长宽比等工艺参数的函数，对其进行数值模拟能够提供压印工艺的有价值信息。目前，主要有两种方法来模拟NIL工艺。

第一种方法采用超弹性大应变有限元分析来对聚合物膜的机械变形过程进行建模[20]。这种分析假设聚合物薄膜是不可压缩的，并采用一个橡胶弹性来模拟温度在T_g之上、存在大应变的聚合物薄膜。Mooney-Rivlin模型能恰当表征聚合物薄膜这种行为[21,22]。根据该模型，聚合物的应力可以表示为

$$\sigma_i = \lambda_i \frac{\partial W}{\partial \lambda_i} \tag{2.8}$$

式中，λ_i为聚合物的膨胀应变率（应变偏量）；W为由下式定义的应变能函数：

$$W = C_{10}(I_1 - 3) + C_{01}(I_2 - 3)$$

$$I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2$$

$$I_2 = \lambda_1^2\lambda_2^2 + \lambda_2^2\lambda_3^2 + \lambda_3^2\lambda_1^2 \tag{2.9}$$

式中，C_{10} 和 C_{01} 是描述聚合物薄膜偏差变形的穆尼（Mooney）材料常数。ANSYS 和 MARC 等商用软件包含的模型已经能模拟橡胶弹性体的非线性应力应变行为。

这种分析的另一个关键特征就是，它对接触边界条件下材料的大变形进行了模拟。该模拟是表征模具与聚合物薄膜的相互作用所必需的。这一分析是建立在诸多假设之上，如压印过程中没有空气气泡形成，也没有气泡滞留在聚合物薄膜中或被聚合物吸收等。这些假设不会对模拟造成较大的阻碍。因为与大气压力相比，压印压力很大，因此在宏观上对聚合物形变不会产生重大影响。

上述的模拟方法可用来详细研究压印工艺各步骤的顺序。例如，Hirai 领导的团队[23]就利用这一方法对热纳米压印光刻中的缺陷进行了分析，并研究了聚合物薄膜变形过程的动力学问题。他们研究发现，采用该方法的模拟结果和实验结果非常一致。他们采用数值分析准确地辨认出了聚合物拐角处附近的一个应力集中点。该应力集中点是在温度低于 T_g 时对聚合物施加压印压力所造成的，且这一应力集中点导致了聚合物在后续的模具分离步骤中破裂等缺陷。现已证明，在各种几何尺寸与压力条件下，对抗变形过程进行分析[24]得到的聚合物横截面轮廓模拟结果与实验结果非常吻合，两者在数值上非常一致。

第二种模拟方法的基础是利用 CFD 分析方法对聚合物的流动进行模拟。这种模拟的关键是将聚合物当作含自由（移动）边界的非牛顿流体进行模拟。对于两相的、大的自由边界变形所进行的这种流动分析，则显然要考虑像表面张力边界条件下的聚合物毛细表面等现象。这些连续介质模拟能够把握 1 ~ 10mm 范围内纳米压印工艺中潜在的物理定律，并能准确地预测聚合物的形变模式和表面动力学。Rowland 及其合作者在参考文献［24］中介绍了一种遵循这一模拟策略且无量纲的计算方法[25]。

2.3.3 电铸工艺模拟

对电沉积工艺进行数值模拟十分具有挑战性，因为研究人员必须对一个耦合非线性方程组系统进行求解。在不同物理状况下，其控制方程组会发生变化，这使得模拟工作更加复杂。例如，沉积电流会随着一次、二次、三次或者扩散限制状态而变化[26]。此外，对作为沉积驱动力的电极动力学进行表征至关重要。但是，反应离子在紧邻沉积界面的区域的聚集和电极表面的超电动势会影响电极动力学性能，并使其表征更加复杂。图 2.5 所示为采用电沉积工艺来进行挖槽或通孔填充的过程。

因此，电沉积工艺过程的控制方程可能包括所有的动量方程、热力方程、浓度方程和电动势方程，或者是上述方程的任何组合，而且电沉积工艺过程中电子的迁移和传送和电极表面的反应速率边界条件（这点更重要）会使这些方程存在不同

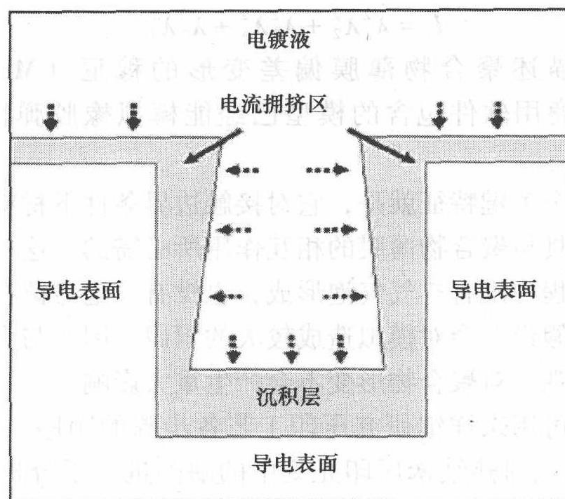


图 2.5 导电表面上沉积层的演化过程

程度的交互耦合。除电极边界附近的薄层外，电沉积工艺其他区域的动量、电场和离子浓度的标准连续方程已经解决。这些薄层为双电荷层，其宽度略小于 100nm，可采用一个电极动能函数来描述沉积电流。这类函数的一个典型例子是 Butler-Volmer 方程[27]。图 2.6 所示各图采用一种耦合的模拟方法（一种自由表面跟踪算法）来说明一个沉积层的演变过程[28]。

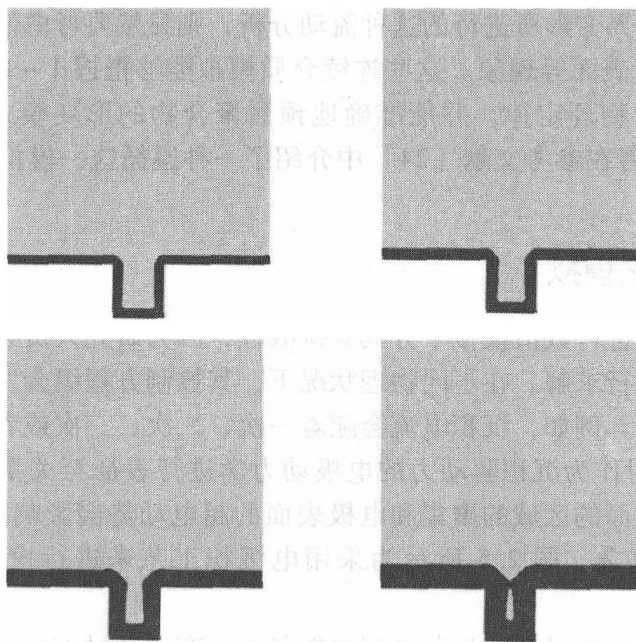


图 2.6 填充盲孔时预测沉积物过程

2.4　模拟技术在装配工艺方面的应用

这一节讨论如何模拟典型的装配或封装工艺。所讨论的工艺包括焊锡膏及其回流，采用微波加热对聚合物材料进行硬化处理以将其用于电子封装。

2.4.1　锡膏印制

模板印制工艺用于在 PCB 衬底的精确位置上沉积焊锡膏，以便为布置和焊接电子元器件做好准备。该工艺采用刮刀将焊锡膏涂抹到带有特殊开口形状的模具的表面。由于刮刀的作用，焊锡膏内会产生高压，这迫使焊锡膏填满模具的开口。

焊锡膏成分总体上会表现出非牛顿流变特性，如剪切变稀行为，即粘度随着剪切速率的增大而减小。这一行为使得焊锡膏，在因刮刀的移动导致剪切速率很高时，能以低粘度流入模具的开口中。当模具移开后，其粘度又因无剪切而增大，该现象可以帮助焊锡膏保持在适当的位置。

计算流体力学可以预测焊锡膏流过模具表面的运动过程。例如，可采用经典 Navier-Stokes 方程来模拟带有纳米颗粒的、以体积特性为特征的焊锡膏的涂抹运动过程，该焊锡膏采用下式所示粘度模型[29]：

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + K\lambda^m} \tag{2.10}$$

式中，η 为表观粘度；η_0和 η_∞ 分别为剪切速率为零和无限大时的粘度；λ 为应变速率；K 和 m 为实验获得的常数。图 2.7 给出了印制工艺的原理和通过经典连续介质法对焊料流动进行相关 CFD 预测的结果。

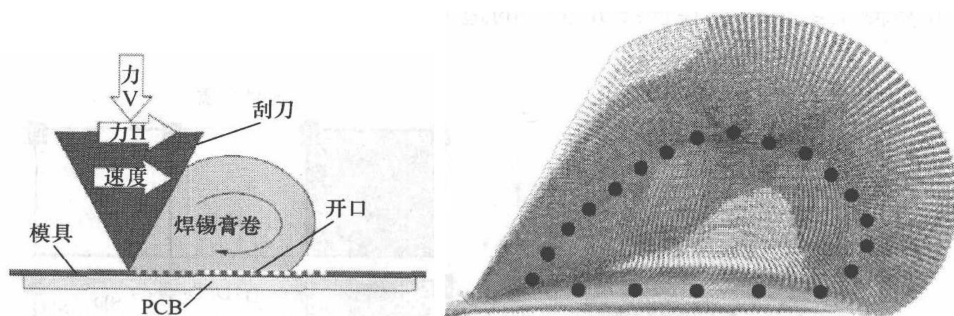


图 2.7　模具印制中焊料流动的模拟预测

传统 CFD 模拟的基础是连续介质模拟法，并假设对象为均匀流体，且有可能无法获得单个焊料纳米颗粒输运的真实情况。要了解焊锡膏进入模板开口时的流动状况，就需要采用耦合了连续介质与离散颗粒的计算方法。

Stokesian 动力学方法[30]和介观方法（如格子玻耳兹曼方法（Lattice Boltzmann Method，LBM）[31]和耗散颗粒动力学（Dissipative Particle Dynamic，DPD）方法[32]）均属于最引人注目的、基于离散颗粒的流体动力学计算技术。

Stokesian 动力学方法只考虑固体颗粒之间的作用力，而不模拟悬浮液的具体流动情况。在该方法中，颗粒间相互作用力的基础是润滑理论。根据润滑理论，作用在一个颗粒的阻力取决于该颗粒与其相邻颗粒、固体壁面的相对位置和相对速度，以及该颗粒周围的悬浮液体的平均局部速度[30]。该模拟方法缺少对悬浮液流动情况的详细模拟，且难以保证模拟过程遵循质量守恒定律，这些是其主要缺点。同时，与介观方法相比，Stokesian 动力学方法对悬浮流动的模拟效果较差。

介观方法类似于分子动力学方法，但它采用一种假想颗粒代替了流体分子。这种假想颗粒比流体分子大得多，且足够代表真实的基本分子集团。因此，其需要的计算机内存要小些，碰撞时间也更接近宏观流动所需要的时间。通过设定假想颗粒的特性，可模拟宏观尺度下基本真实流体的流动过程。因为这些方法处于微观原子法与宏观连续介质法之间，所以它们被称为介观方法。耗散颗粒动力学（DPD）方法的根据是每个颗粒所受的吸引力和排斥力，这些力依赖于该颗粒相对于所有与之有关的颗粒的位置和速度。

研究人员尝试采用多尺度方法，即结合了纳米级动力学和连续介质宏观流动特性的混合模型，来更好地模拟锡焊膏印制工艺[33]。图 2.8 左图所示为利用混合分析法对锡焊膏印制过程进行模拟的结果。其中，DPD 模拟区的速度场通过填充的等高线图来表示，连续介质区和颗粒区在 A-D 窄带区重叠，如图 2.8 右图所示。A-D 窄带区包含了已经定义的两个子区 A-B 和 C-D，条状颗粒区域 A-B 与连续介质区的内边界相一致。相似地，条状连续介质区域 C-D 正好和颗粒模拟区域的外边界相符。该模拟测量并采用粗颗粒标示了条状颗粒区域 A-B 的质量和动量通量密度，并将测量结果强加在连续介质区的边界上。

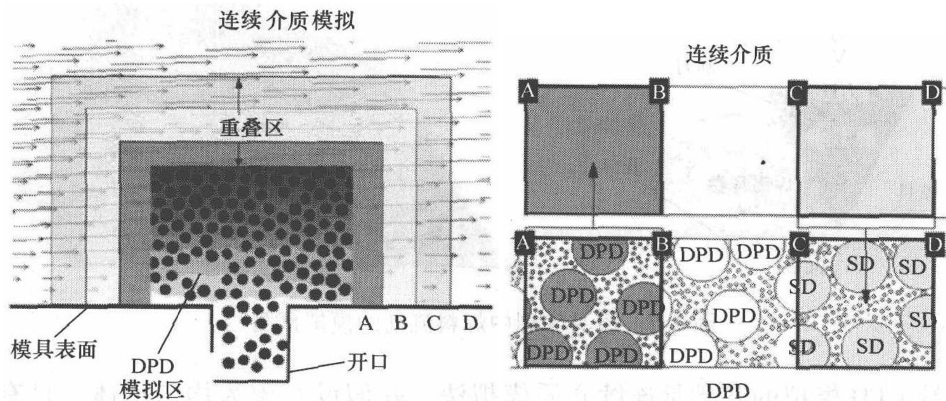


图 2.8 采用 DPD 与连续介质方法的混合模型对流场进行二维模拟的结果

2.4.2　焊料回流过程的分子动力学计算

在无铅钎焊领域，Dong 等人[34]采用改进的嵌入原子法和分子动力学法来研究锡颗粒和银颗粒的塌陷和融合现象。该研究的目的之一，是确定锡和银纳米颗粒的机械混合物是否能在低回流温度的应用场合中代替锡银合金。被模拟的颗粒的直径都是4nm，分别包含 1257 和 1895 个原子，总共模拟时间是 3ns。结果证明，在模拟时间内，球状银纳米颗粒保持了其晶体结构，而且未观察到锡和银纳米颗粒的明显融合。

2.4.3　微波加热在微电子和纳米封装领域的应用

微波加热可以从根本上加速高分子材料的固化过程[35]，同时可以把热量集中在高分子材料中，因此采用这一方法能最小化其周围材料的温升和相关热应力。

目前，许多系统都采用微波加热来固化微电子器件。Sinclair 等人[36]提出的新型“FAMOBS”（http：//www. famobs. org）系统使用了一个开放式烘箱。该烘箱安装在一个能完成拾放动作的机械手上，它能一次加热或固化一个单独的元器件，因而能减少或消除与固化过程中元器件内产生的多余热应力有关的各类问题。

为了准确地模拟微波下高分子的固化过程，必须采用整体法。该过程不能视为一系列离散的步骤，而必须视作一个结合了各个步骤中电磁和热物理特性的复杂耦合过程，因为该过程的每个步骤都会从根本上影响其他步骤，如图 2.9 所示。

图 2.9　高分子微波加热固化过程中各个步骤的相互耦合

分析微波加热时，一个重要的问题是电磁问题与热物理问题之间时间尺度上的不一致。微波源的工作范围在 1 ~ 30GHz，因此电场分布状况的大幅变化在皮秒以下的时间尺度下就非常明显。但是热物理特性的大幅变化在秒（持续时间的万亿倍）的时间尺度上才比较显著。因此，解决这个问题的关键是找到一种分析方法来把皮秒级和宏观级的分析结合起来。

人们采用了很多方法来确定合适的稳态电场分布。这些方法一般都依赖于时谐状态下的电场。电场到达时谐状态时，电场的幅值变化迅速，但其模态结构的分布保持不变。如果电场达到了时谐状态（或者假定其已经达到），电场幅值可通过采

用时间平均值或方均根值或傅里叶变换（通常是离散的）进行求解。使用连续傅里叶变换进行分析时，变换后的电场被用来确定电介质载荷的吸收功率，相邻吸收功率间的偏差则被用来确定是否达到了电场幅值的收敛时谐解。

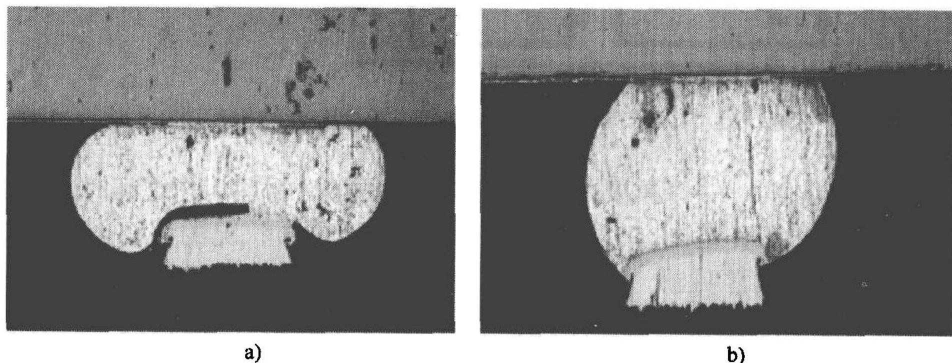
2.5 模拟技术在可靠性预测方面的应用

下面讨论模拟技术在预测电子封装的最终可靠性方面的应用。对于底部填充剂和各向异性的导电膜，纳米技术会如何影响器件的可靠性，以及如何模拟这一影响，本节将进行了讨论。同时，本节也概述了微小接点和电流拥挤效应对器件可靠性的影响。

2.5.1 底部填充剂对焊点可靠性的影响

在封装产业中，底部填充剂广泛用来抵消器件的连接处（如倒装芯片组装中芯片和基底之间焊点等）热膨胀系数不匹配带来的害处。底部填充剂抵消热膨胀系数不匹配所带来的影响的效果大小，主要取决于其热力特性，如杨氏模量和热膨胀系数等。底部填充剂的其他重要性质包括导热系数、吸湿性、粘度等。可通过在其聚合物基底中添加二氧化硅等填充颗粒，来改变所有底部填充剂的上述特性。具体而言，可通过改变填充颗粒的性质[37]或填充颗粒的含量来改变底部填充剂的性质。

填充量（指填充颗粒在底部填充剂中的含量）是一个很重要的问题，特别是对于无流动的底部填充剂。这是因为，一方面人们渴望通过提高填充量来降低热膨胀系数；但另一方面，提高填充量又会降低底部填充剂的流动特性，使得在填充过程中底部填充剂内部和焊料与衬底界面处容易出现缺陷[38]。图 2.10 给出了无流动的底部填充过程中产生的一个缺陷。



a) b)

图 2.10 焊点横截面

a）底部填充料滞留在焊料凸点和焊盘间 b）焊料凸点和焊盘间融合良好

与传统毛细管的底部填充剂相比，无流底部填充剂具有更高的热膨胀系数，因为其填充量低。为了检测这对倒装芯片焊点寿命的影响，Lu 等人[38]通过在底部填充剂的性能范围内对其施加循环热力载荷，模拟了倒装芯片的疲劳寿命。图 2.11 所示为该模拟使用的三维有限元分析模型，图 2.12 所示为焊点寿命的预测结果。模拟结果证明，与使用传统底部填充剂的倒装芯片相比，使用无流底部填充剂的倒装芯片的寿命明显更短。为了获得最高的可靠性，无流底部填充剂的热膨胀系数（CTE）需要降至约 $20\times10^{-6}/℃$。

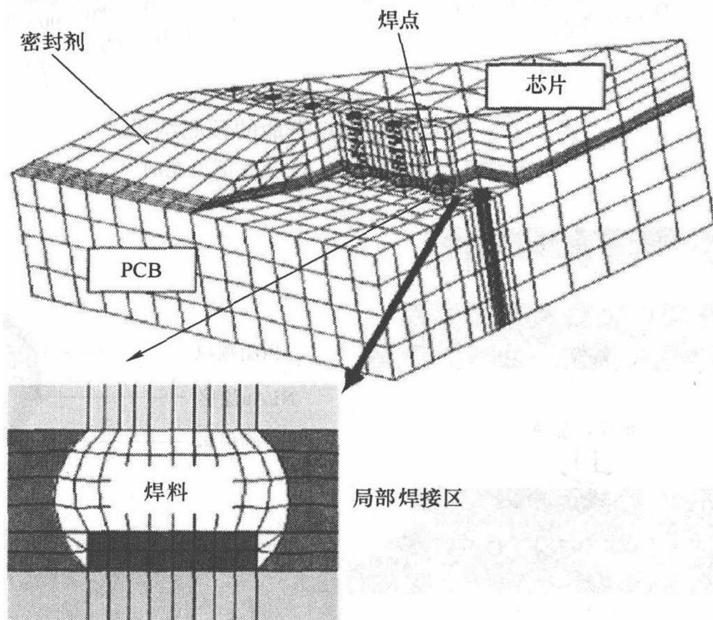


图 2.11　倒装芯片的计算机三维有限元模型（已用于研究无流底部填充剂的影响）

采用纳米填充颗粒可能是该问题的解决之道[39,40]，因为这一技术能在不影响焊点质量的情况下增大填充量。Lall 等人[41]已经开发了一种预测底部填充剂随温度变化的方法。该方法是基于等效体积单元和修正的随机空间吸附实现的（见本书第 14 章）。他们的研究结果表明，当填充颗粒的体积分数高于 30% 时，无流底部填充剂的热膨胀系数小于 $40\times10^{-6}/℃$。这与毛细管底部填充剂的值很接近。

2.5.2　各向异性导电薄膜的模拟

各向异性导电薄膜（Anisotropic Conductive Film，ACF）具有许多独特的优势，如能允许极端小的间距、无铅且环保等，正广泛用于高精度倒装芯片制造技术中[42]。图 2.13 所示为一种典型的 ACF 倒装芯片。导电颗粒是镍-金涂层包覆的高分子球，其直径为 3.5μm。为了提高 ACF 组装的电气性能，人们正考虑把纳米导电填料应用在下一代的高性能精细间距封装应用中[43]。

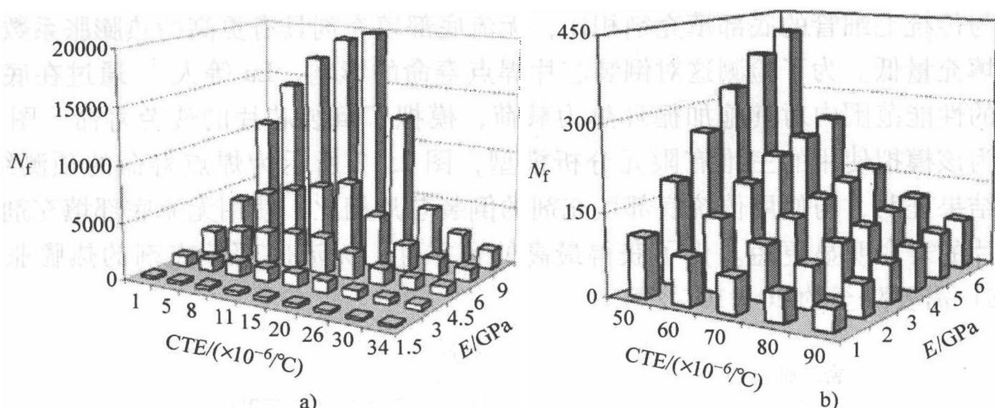


图 2.12 倒装芯片焊点寿命的预测结果

a）传统底部填充剂 b）无流底部填充剂

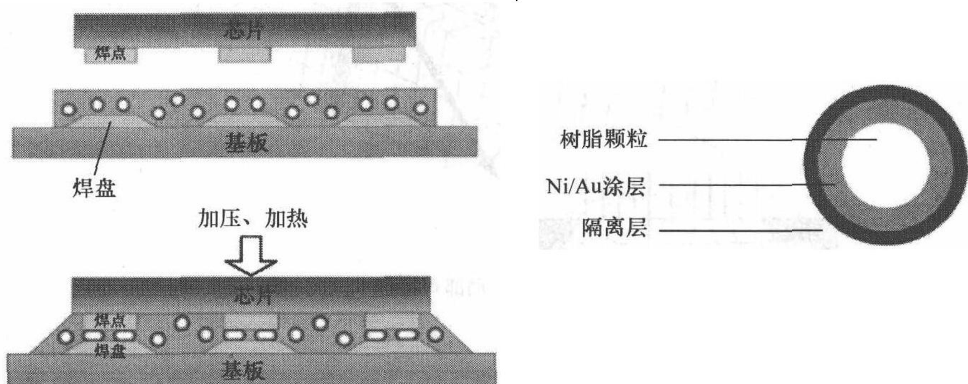
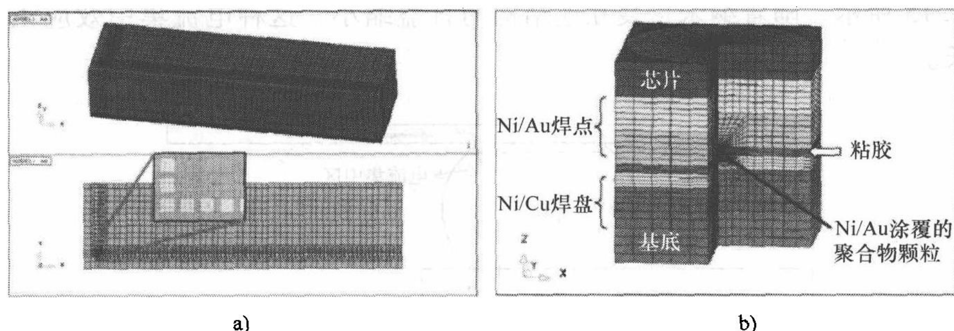


图 2.13 ACF 倒装芯片及单个导电颗粒的结构

计算机模拟分析，特别是有限元分析，已经作为预测各向异性导电胶（ACA）颗粒在融合过程和可靠性测试中行为和响应的强大工具。然而，以往的模拟研究[44,45]主要是对 ACF 颗粒的简化二维模型进行分析的。现有的 ACF 颗粒三维模型则集中在微观领域，并忽略了 ACF 颗粒对封装整体的影响；或者即使能对整个封装进行模拟，也需要采用微观互连水平的总体假设[46-48]。难以对其进行有效的三维模拟，其原因是各向异性导电薄膜倒装芯片组装的尺度范围特别大，且含有大量的导电颗粒。

ACF 材料中导电颗粒的直径有几微米，颗粒金属化的厚度则在纳米级别，约 50nm。如果芯片的长度是 11nm，那么两者的比例大致是 1:200000。此外，用于将倒装芯片元件粘结到其基底上的典型的 ACF 材料中含有成千上万的导电颗粒。这意味着一种包含所有颗粒及其相互连接关系的“精确”有限元模型将需要数百万个甚至是十亿个网格，采用现有的计算机技术很难实现这种模型。

因此，需要一种宏观-微观的三维模拟技术，以便精确地模拟可靠性测试中ACF导电颗粒的行为。图2.14所示为宏观和微观两种模型，其网格密度差别非常大。其中，宏观模型用于预测可靠性测试中整体组装的总体性能。从该宏观模型得到的位移值随后被用作微观模型的边界条件，以便能对感兴趣的区域进行复杂应力分析。与以往的其他模拟技术相比，这种宏观-微观模拟技术能对ACF倒装芯片进行更详细的三维模拟分析。



a) b)

图2.14 一个ACF组装的宏观模型与微观模型的网格细节

a）宏观 b）微观

利用这种模拟技术能够预测热压测试环境下ACF倒装芯片内部的湿度分布和感应应力，且模拟结果和实验的检验结果一致。

2.5.3 纳米封装中与电迁移和热迁移相关的损害

在过去的40年里，片上（on-chip）互连内部及铝或铜的金属化层内部的电迁移一直是研究热点[51,52]。最近，器件小型化的趋势越来越强，因此高电流密度引发的损害正日益成为片外（off-chip）互连的顾虑之一。这是因为这些片外互连通常采用低熔点焊点。电迁移是由于高电流密度导致的原子传送。

与铝和金的金属化层不同，互连线的焦耳热会严重影响焊点的损伤特征。而且，焊接凸点和金属基底/焊接凸点下金属化层之间接触界面的电流拥挤效应增大了焊料合金的局部电流密度和局部热阻，而这又进一步增大了焦耳热并产生了局部热点[53]。在这种情况下，原子将从热点迁移到其他较冷的区域，这种现象被称为热迁移。

如果局部热点所在的一侧正好与焊点的阴极侧一致，热迁移可能会促进电迁移[53-55]。

总而言之，与电迁移和热迁移有关的现象主要有七种[56]：①电迁移（由于电子撞击引起的质量传递）；②热迁移（由热梯度引起的质量迁移）；③金属间化合物（IMC）加速增长；④焊接凸点底层金属加快分解；⑤电流集中效应加强；⑥高焦耳热；⑦焊料熔化。

预测电迁移、热迁移、电流集中、焦耳热、热应力和局部熔化等现象的综合影响，需要采用多物理模型。并且，要求这些模型能描述在高电流密度下焊料界面上金属间化合物的生长与焊接凸点底层金属的分解。

电流集中是在敏感封装水平的互连结构中扮演重要角色，尤其是对倒装芯片焊点。电流集中区域还会出现金属间化合物大量生长和焊接凸点底层金属大量分解。其原因是在典型的倒装芯片焊点设计中，球状焊料与薄膜金属化层相连接，如图 2. 15 所示。随着纳米封装互连结构的日益缩小，这种电流集中效应正呈指数增长。

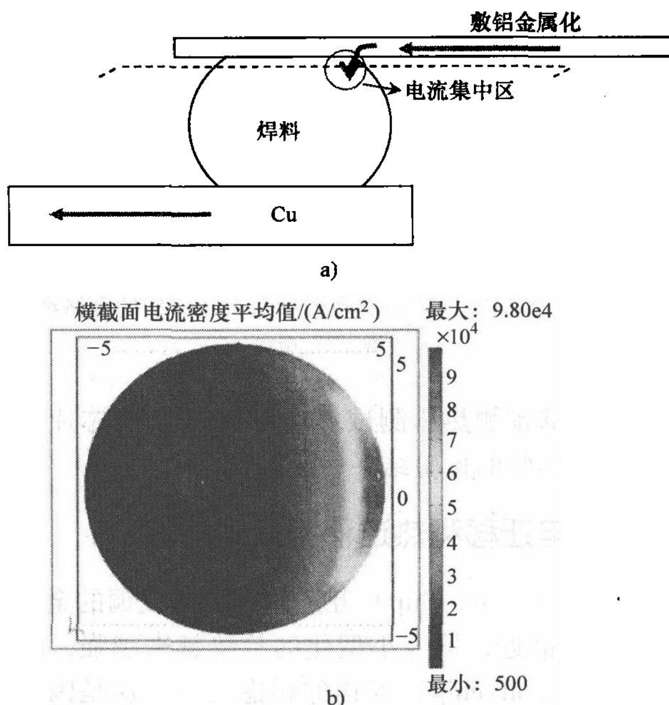


图 2. 15 倒装芯片焊点中电流集中的典型例子

a）倒装芯片焊点和电流集中区 b）当 1A 的电流穿越焊点时穿过图 a 所示的 AB 线处横截面的电流密度分布（电流集中区的电流密度比横截面上其他区域高十倍）

2. 5. 4 用于热管理的碳纳米管

碳纳米管（CNT）可能是非常重要的封装材料，因为它们具有独特的热学和力学性能。自从 1991 年 Sumio Iijima 普及了碳纳米管以来，人们采用分子动力学对其进行了广泛的研究[57]。最近，作为电子封装材料的碳纳米管又激发了研究人员的广泛兴趣。例如，Fan 等人[58]研究了单壁碳纳米管（Single-Walled Carbon Nanotube，SWCNT）的导热性，以及碳纳米管和铜基底之间的界面热阻。他们研究发现，碳纳米管和铜基底之间的官能团强化了界面处的传热量，但是由于界面处的光

子散射，这些官能团反而减小了碳纳米管的导热系数（即热导率）。Wu 等[59]采用原子-连续体模型研究了碳纳米管的力学特性。他们对其杨氏模量的预测结果，与利用从头预测算法、分子动力学获得的数据及实验结果相一致。

纳米压印（也叫纳米压痕，Nano-indentation）技术是一种非常有用的实验技术，可以用来了解材料的响应。它也是分子动力学有用武之地的另一个有趣的领域（参阅 Szlufarska 的综述论文[60]）。纳米压印技术的基础，是测量压头移向接触界面时作用在压头上的力（参阅 Schuh 的综述论文[61]）。在电子封装研究领域，纳米压印常用于研究材料的特性。例如，在最近的研究中，Gao 等人[62]利用纳米压印技术研究了无铅的锌银焊料的力学特性，并证实这些特性取决于焊点大小。

2.6 结论

如今，从产品的概念设计到投向市场，工业界和研究机构已广泛采用模拟（软件）技术，来帮助其生产可靠产品并降低成本和上市时间。

封装技术由传统封装向纳米封装的逐渐过渡，向模拟（软件）工具提出了许多挑战。许多软件供应商正在努力开发软件，以解决多物理场和多尺度问题，尽管还需要大量工作来验证这些软件工具的有效性。把不确定性分析加入到基于物理现象的模拟环境中十分重要，因为纳米尺度下的封装存在不确定性。充分了解输入设计变量如何影响封装组装和可靠性，需要采用基于风险的研究方法。对全生命周期分析方法而言，其综合模拟结果非常重要。而且高质量的综合模拟结果将会是对未来模拟工具的一项主要要求。

致谢

作者对英国工程与自然科学研究理事会（Engineering and Physical Sciences Research Council，EPSRC）给予的经费支持表示感谢。EPSRC 支持了上文详述的部分模拟工作，这些工作是在英国格林威治进行的。我们还要感谢英国三维小型集成联盟（受 EPSRC 基金 EP/C534212 支持），他们正在开发三维小型化产品的制造、组装、封装和测试工艺，其也支持了上文详述的部分研究工作。

参考文献

1. Alder BJ, Wainwright TE, Phase transition for a hard sphere system. J Chem Phys 27 (1957) 1208–1211
2. Car R, Parrinello M, Phys Rev Lett 55 (1985) 2471
3. Daw MS, Baskes MI, Phys Rev Lett 50 (1983) 1285
4. Allen MP, Tildesley DJ, Computer Simulation of Liquids (Clarendon, Oxford, 1987)

5. Hawlow FH, The particle in cell computing method for fluid dynamics. In Methods in Computational Physics, vol. 3, Fundamental Methods in Hydrodynamics, edited by B. Alder, S. Fernbach, M. Rotenberg (Academic, New York, 1964), pp 319–343
6. Lin CT, Chiang KN, Investigation of nano-scale single crystal silicon using the atomistic–continuum mechanics with Stillinger–Weber potential function. In IEEE Conference on Emerging Technologies – Nanoelectronics, January 10–13, 2006, pp 5–9
7. Zhang GQ, Maessen P, Bisschop J, Janssen J, Kuper F, Ernst L, Virtual thermo-mechanical prototyping of microelectronics – the challenges for mechanics professionals. In Proceedings of EuroSIME, 2001, pp 21–24
8. Melchers RE, Structural Reliability Analysis and Prediction (Wiley, Chichester, 1999)
9. Haldar A, Mahadevan S, Probability, Reliability and Statistical Methods in Engineering Design (Wiley, New York, 2000)
10. Shafer G, A Mathematical Theory of Evidence (Princeton University Press, Princeton, NJ, 1976)
11. Zadeh LA, Fuzzy sets. Inform Control 81 (1965) 338–353
12. Thacker B, Huyse L, Probabilistic assessment on the basis of interval data. In AIAA/ASME/ASCE/AHS Structures, Structural Dynamics, and Material Conference, AIAA-2003-1753, Norfolk, Virginia, 2003
13. Vanderplaats GN, Numerical Optimization Techniques for Engineering Design: with Applications (VR&D, Colorado Springs, 1999)
14. Vasile M, Niu Z, Nassar R, Zhang W, Liu S, Focussed ion beam milling: depth control for three-dimensional microfabrication. J Vac Sci Technol B 15(6) (1997) 2350–2354
15. Nassar R, Vasile M, Zhang W, Mathematical modelling of focused ion beam microfabrication. J Vac Sci Technol B 16(1) (1998) 109–115
16. Yamamura Y, Itikawa Y, Itoh N, Report IPPJ-AM-26. Institute of Plasma Physics, Nagoya University, 1983
17. Tseng A, Leeladharan B, Li B, Insua I, Fabrication and modelling of microchannel milling using focused ion beam. Int J Nanosci 2(4–5) (2003) 375–379
18. Munoz-Garcia J, Castro M, Cuerno R, Nonlinear ripple dynamics on amorphous surfaces patterned by ion beam sputtering. Phys Rev Lett 96 (2006) 086101
19. Chou SY, Krauss PR, Zhang W, Guo L, Zhuang L, Sub-10 nm imprint lithography and applications. J Vac Sci Technol B 15(6) (1997) 2897–2904
20. Hirai Y, Konishi T, Yoshikawa T, Yoshida S, Simulation and experimental study of polymer deformation in nanoimprint lithography. J Vac Sci Technol B 22(6) (2004) 3288–3293
21. Mooney M, A theory of large elastic deformation. J Appl Phys 11 (1940) 582–592
22. Rivlin RS, Large elastic deformation of isotropic materials. Phil Trans R Soc Lond A 241 (1948) 379–397
23. Hirai Y, Yoshida S, Takagi N, Defect analysis in thermal nanoimprint lithography. J Vac Sci Technol B 21(6) (2003) 2765–2770
24. Hirai Y, Fujiwara M, Okuno T, Tanaka Y, Study of the resist deformation in nanoimprint lithography. J Vac Sci Technol B 19(6) (2001) 2811–2815
25. Rowland H, King W, Sun A, Schunk P, Impact of polymer film thickness and cavity size on polymer flow during embossing: towards process design rules for nanoimprint lithography. SANDIA Report SAND2006-4864, 2006
26. Ritter G, McHugh P, Wilson G, Ritzdorf T, Three dimensional numerical modelling of copper electroplating for advanced ULSI metallisation. Solid State Electron 44 (2000) 797–807
27. Griffiths SK et al., Modeling electrodeposition for LIGA microdevice fabrication, SAND98-8231, 1998, Distribution Category UC-411
28. Osher S, Sethian JA, Fronts propagating with curvature-dependent speed: algorithms based on Hamilton–Jacobi formulations. J Comput Phys 79 (1988) 12–49
29. Nguty TA, Ekere NN, The rheological properties of solder and solder pastes and the effect on stencil printing. Rheol Acta 39 (1999) 607–612
30. Brady JF, Bossis G, Stokesian dynamics. Annu Rev Fluid Mech 20 (1988) 111–157
31. McNamara G, Zanetti G, Use of the Boltzmann equation to simulate lattice-gas automata. Phys Rev Lett 61(20) (1988) 2332–2335
32. Hoogerbrugge PJ, Koelman JM, Simulating microscopic hydrodynamic phenomena with dis-

sipative particle dynamics. Europhys Lett 19(3) (1992) 155–160
33. Flekkoy EG, Wagner G, Feder J, Hybrid model for combined particle and continuum dynamics. Europhys Lett 52(3) (2000) 271–276
34. Dong H, Fan L, Moon K, Wong CP, Molecular dynamics simulation of lead free solder for low temperature reflow applications. In Proceedings of the 55th Electronic Components and Technology Conference, 2005, pp 983–987
35. Wang T, Fu Y, Becker M, Zhou M, Liu J, Microwave heating of metal-filled electrically conductive adhesive curing. In Proceedings of the IEEE Electronic Components and Technology Conference, 2001, pp 593–597
36. Sinclair KI, Desmulliez MPY, Sangster AJ, A novel RF-curing technology for microelectronics and optoelectronics packaging. In Proceedings of the IEEE Electronics Systemintegration Technology Conference, 2006, vol 2, pp 1149–1157
37. Sun Y, Zhang Z, Wong CP, (2005)Study on mono-dispersed nano-size silica by surface modification for underfill applications. J Colloid Interf Sci 292 436–444
38. Lu H, Hung KC, Stoyanov S, Bailey C, Chan YC, No-flow underfill flip chip assembly – an experimental and modelling analysis. Microelectron Reliab 42 (2002) 1205–1212
39. Shi SH, Wong CP, Recent advances in the development of no-flow underfill encapsulants – a practical approach towards the actual manufacturing application. IEEE Trans Electron Packag Manuf 22 (1999) 331–339
40. Liu J, Kraszewshi R, Lin X, Wong L, Goh SH, Allen J, New developments in single pass reflow encapsulant for flip chip application. In Proceedings of the International Symposium on Advanced Packaging Materials, Atlanta, GA, 2001, pp 74–79
41. Lall P, Islam S, Suhling J, Tian GY, Nano-underfills for high-reliability applications in extreme environments. In Proceedings of the 55th Electronic Components and Technology Conference, 2005, pp 212–222
42. Liu J, Conductive Adhesive for Electronics Packaging (Electrochemical Publications, Port Erin, UK, 1999), pp 234–248
43. Li Y, Yim MJ, Moon KS, Wong CP, Nano-scale conductive films with low temperature sintering for high performance fine pitch interconnect. In Proceedings of the 57th Electronic Components and Technology Conference (ECTC), Nevada, 2007, pp 1350–1355
44. Mercodo LL, White J, Sarihan V, Lee TYT, Failure mechanism study of anisotropic conductive film (ACF) packages. IEEE Trans Compon Packag Technol 26(3) (2003) 509–516
45. Wei Z, Waf LS, Loo NY, Koon EM, Huang M, Studies on moisture-induced failures in ACF interconnection. In Proceedings of the 7th Electronics Packaging Technology Conference (EPTC), Singapore, 2002, pp 133–138
46. Kim JW, Jung SB, Effects of bonding pressure on the thermo-mechanical reliability of ACF interconnection. J Microelectron Eng 83(11–12) (2006) 2335–2340
47. Rizvi MJ, Chan YC, Bailey C, Lu H, Study of anisotropic conductive adhesive joint behaviour under 3-point bending. J Microelectron Reliab 45(3–4) (2005) 589–596
48. Wu CML, Liu J, Yeung NH, The effects of bump height on the reliability of ACF in flip-chip. J Solder Surf Mount Technol 13(1) (2001) 25–30
49. Yin CY, Lu H, Bailey C, Chan YC, Moisture effects on the reliability of anisotropic conductive films. In Proceedings of the 6th International Conference on Thermal, Mechanical and Multiphysics Simulation and Experiments in Micro-Electronics and Micro-Systems, Berlin, 2005, pp 162–167
50. Yin CY, Lu H, Bailey C, Chan YC, Macro–micro modeling analysis for an ACF flip chip. J Solder Surf Mount Technol 18(2) (2006) 27–32
51. Tu KN, Recent advances on electromigration in very large scale integration of interconnects. J Appl Phys 94(9) (2003) 5451–5473
52. Lloyd JR, Electromigration and mechanical stress. Microelectron Eng 49(1–2) (1999) 51–64
53. Ye H, Basaran C, Hopkins D, Thermomigration in Pb–Sn solder joints under joule heating during electric current stressing. Appl Phys Lett 82(7) (2003) 1045–1047
54. Alam MO, Wu BY, Chan YC, Tu KN, High electric current density-induced interfacial reactions in micro ball grid array solder joints. Acta Mater 54(3) (2006) 613–621
55. Dan Y, Alam MO, Wu BY, Chan YC, Tu KN, Thermomigration and electromigration in solder joint. In Proceedings of the 8th Electronics Packaging Technology Conference (EPTC 2006),

2006, Singapore, pp 565–569

56. Alam MO, Bailey C, Wu BY, Yang D, Chan YC, High current density induced damage mechanisms in electronic solder joints – a state-of-art-review. In Proceedings of the High Density Packaging Conference, Shanghai, China, 2007, pp 93–99
57. Iijima S, Helical microtubules of graphite carbon. Nature 354 (1991) 56–58
58. Fan H, Zhang K, Yuen MMF, Thermal performance of carbon nanotube-based composites investigated by molecular dynamics simulation. In Proceedings of the 57th Electronic Components and Technology Conference, 2007, pp 269–272
59. Wu CJ, Chou CY, Han CN, Chiang KN, Simulation and validation of CNT mechanical properties – the future interconnection material. In Proceedings of the 57th Electronic Components and Technology Conference, 2007, pp 447–452
60. Szlufarska I, Atomistic simulations of nanoindentation. Mater Today 9(5) (2006) 42–50
61. Schuh CA, Nanoindentation studies of materials. Mater Today 9(5) (2006) 32–40
62. Gao F, Nishikawa H, Takemoto T, Nano-scale mechanical responses of Sn–Ag based lead-free solders. In Proceedings of the 57th Electronic Components and Technology Conference, 2007, pp 205–210

第3章　分子动力学模拟在电子封装领域的应用

Haibo Fan，Matthew M. F. Yuen

3.1　简介

人们正不断地开发出新型电子封装，以满足对元器件小型化和高输入/输出（I/O）点数日益增长的需求。由于其成本低及在尺寸和性能方面的优势，芯片级封装正开始替代以往的引线框架技术。圆片级封装技术则凭借其低成本和更好的电气性能正越来越受欢迎。同时，越来越多的纳米级功能材料，如碳纳米管（CNT）、热界面材料（TIM）、自组装分子（SAM）膜等，被用到电子封装领域，以提高封装的粘附性和导热系数。为了获得上述材料的优良性能并指导实验研究，找到一种能从根本上理解材料性质的方法十分重要。显然，有限元分析等传统方法已不适合模拟这些纳米材料的性质，尽管其已广泛用于电子封装中领域。分子动力学（Molecular Dynamics，MD）模拟技术如今是发展最快的研究领域之一，因为它能在原子水平上再现材料的性质。因此，在电子封装领域采用分子动力学模拟技术来研究材料的性质，既是必要的，也是具有吸引力的。

3.2　分子动力学模拟技术

分子模拟技术是以数值表示分子结构并采用量子方程和经典物理学来模拟分子结构性质的一门科学，也是发展很快的相关科学领域之一。分子动力学模拟技术最早由 Alder 和 Wainwrigh 在20世纪50年代晚期提出[1,2]，用于研究硬球模型（原子核模型）间的相互作用。该方法现在是一种成熟而重要的研究工具，用来模拟材料的原子级测量，以便理解材料性能的基本来源[3-8]，如模数、粘附性、导热系数、溶解度和反应度等。

尽管很多手册[9-11]都介绍了分子动力学模拟技术的基本理论，下面仍然对其进行简要的介绍。经典分子动力学方法中，原子的运动方程由下面的牛顿方程来描述：

$$\boldsymbol{F}_i = m_i \frac{\mathrm{d}^2 \boldsymbol{r}_i}{\mathrm{d}t^2}，\ \boldsymbol{F}_i = -\nabla_i \boldsymbol{\Phi} \tag{3.1}$$

式中，$\boldsymbol{F}_i$、$\boldsymbol{m}_i$和$\boldsymbol{r}_i$分别为第i个分子所受的力、质量和位置的矢量；Φ为系统的电动势能函数。

通常，分子动力学模拟技术采用以电动势相互作用的质点来模拟原子。其精确度与各电动势值直接相关，并且通常采用实验手段来获得这些电动势值。系统的势能提供了每个原子所受的力，而每个原子所受的力又能用来确定各个原子的加速度、速度及位置。分子动力学模拟技术采用了两种方法，即量子力学（Quantum Mechanics，QM）和分子力学（Molecular Mechanics，MM）。量子力学方法能对源自第一性原理的薛定谔方程进行求解。该方程描述了原子核和电子的位置，并高精度地给出了系统的结构特性、电气特性和动力特性。它也能描述涉及键合的形成与断裂、电荷转移等化学反应过程。然而，因为其计算耗时很长、计算代价昂贵，量子力学方法只适合模拟最多包含几百个原子的小系统。而分子力学方法只计算电子效应的平均值，因此它不能描述化学反应中电子的演化过程。然而，因为其廉价而快速的计算特性，能用于描述大型复杂的有机、无机和固态系统的性能。与量子力学方法相比，分子力学方法更适用于研究电子封装中常见的多界面系统所用材料的性能。

在分子力学方法中，总电位通过化合价和非键合相互作用的叠加来表示。化合价的关系包括键长、键角弯曲度和二面角扭曲等关系，而非键合相互作用包括范德华力（Van del Waals Force，也称范德瓦尔斯力）和静电力。大多数力场都具有这样的一个特征，即力场的能量只是原子位置的函数，该函数中通常含有常数。例如，一般简单力场的总电位可表示为[12]

$$V = V_{\text{bond}} + V_{\text{angle}} + V_{\text{torsion}} + V_{\text{elec}} + V_{\text{vdw}} \tag{3.2}$$

给出如下化合价关系：

$$E_{\text{bond}} = k_{\text{b}}(r_{ij} - r_0)^2,\ E_{\text{angle}} = k_{\text{a}}(\theta_{ijk} - \theta_0)^2,\ E_{\text{torsion}} = k_{\text{t}}(1 + \cos(2\varphi_{ijkl})), \tag{3.3}$$

式中，E_{bond}和E_{angle}为因化合键的伸展或者压缩及角度弯曲分子所具有的能量；E_{torsion}为因扭力交替分子所具有的能量。

非键合关系包括静电力和范德华力，有

$$E_{\text{elec}} = \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}},\ E_{\text{vdw}} = \alpha\left(\frac{R_0}{r_{ij}}\right)^{12} - \beta\left(\frac{R_0}{r_{ij}}\right)^{6} \tag{3.4}$$

式中，E_{elec}和E_{vdw}分别是静电作用和范德华作用下分子的能量值。

上面用几个参数说明了一个简单的电位。分子动力学模拟方法中常用的力场包括 AMBER、CHARMM、CVFF/PCFF 及 COMPASS 等。它们已经广泛用于描述有机、无机和生物系统。这些力场的电位参数来自实验数据或从头计算和半经验量子力学理论。考虑到系统的结构限制，原子所受的作用力可通过上述电位计算得到。而在牛顿第二定律的基础上可推得原子的加速度，进一步能获得原子相应的速度和新的位置。凭借统计力学，可从热平衡系统中原子和分子的运动状况获得该系统的宏观特性。

蒙特卡罗（Monte Carlo，MC）法（即计算机随机模拟方法）是评估势能的另一种模拟方法，它所考虑的构形空间不含相空间的动量部分。这一方法适合模拟低密度或中等密度的系统，但不适合模拟高密度系统。与分子动力学模拟技术相比，蒙特卡罗法不能模拟系统的动态过程。

分子动力学模拟技术是非常有用的工具，能提供电子封装中系统的结构和动态过程的大量详细信息。它可以用来预测新型合成材料的性能，如杨氏模量、热膨胀系数、玻璃化温度、界面粘性、导热系数等。分子动力学模拟技术也能用于研究封装设计遇到的问题，如裂纹的产生、湿气引起的失效及界面粘附等。虽然分子动力学模拟技术已广泛用于研究物理、化学和生物领域中材料的特性。但目前在工程领域，直到最近人们才将其用于研究电子封装中材料的性能[13-33]。Iwamoto[13-22]已经利用分子动力学模拟技术来研究微电子封装工业中的特性趋势分析、表面能模数和胶粘剂配方的影响等。本章则集中研究了电子封装中的可靠性、湿气扩散、环氧树脂性质和导热系数等[22-33]。

3.3 电子封装中热循环测试的分子动力学模拟技术

热循环测试是测试电子封装可靠性的关键鉴定测试之一。封装的不同层之间热膨胀系数不匹配会引起较高的界面应力，在环境热负荷条件下这会威胁封装的可靠性。热循环测试是研究电子封装可靠性的一种标准加速测试方法。为了预测热循环过程中材料的性质，人们广泛采用有限元分析来模拟热循环载荷下的电子封装[34,35]。可靠性测试过程中电子封装发生失效的机理，可通过有限元分析进行研究，然而测试中的一些现象至今仍然未知。此外，封装中界面材料的特性与其他大块材料的特性十分不同，因此有必要在原子水平上研究界面材料的性质。

分子模拟技术被成功用来研究固化的环氧树脂和其他基底之间界面粘附的基本原理，并揭示了粘附形成及失效的分子机制[6-8]。Iwamoto[13,14]对微电子封装工业中粘附剂配方的影响进行了分子动力学模拟，并在电子封装应用领域提出了一些重要而有趣的研究结果[15,16]。然而，目前几乎无人研究热循环条件下材料的特性，特别是电子封装中广泛使用的EMC-Cu（环氧模塑料-铜）系统的性质。

Iwamoto[15]提出了一套分子动力学模拟程序来预测材料性能，研究了应力循环和过程分析，以得到材料可能的性能趋势，从而了解热循环下材料的失效机制。Fan等人[23]采用同样的分子动力学模拟程序研究了热循环测试中环氧模塑料（EMC）和氧化亚铜基底之间的粘附性。详细内容如下。

美国Material Studio公司的Accelrys软件被用来对热循环测试进行分子动力学模拟。该分子动力学模拟使用用于原子仿真研究的冷凝相优化分子电位（Condensed-phase Optimized Molecular Potential for Atomistic Simulation Studies，COMPASS）力场。COMPASS力场能够在不同条件下精确预测许多材料的材料特性。

COMPASS 力场也能精确预测由高分子、金属及其交界面所组成的系统的特性。

典型地，环氧模塑料内支配其粘附特性的核心化学结构是由环氧树脂和固化剂反应形成的。该研究模拟的环氧模塑料包括环氧树脂和固化剂。但该模拟不包括填料和颜料，因为填料和颜料需要大尺度的模型来模拟，而这超过了目前分子动力学模拟的范围。在这项研究中，EMC 配方的基本成分是双酚 A 型缩水甘油醚（Diglycidyl Ether of Bisphenol-A，DGEBA）环氧树脂和亚甲基联氨二苯胺（Methylene-diamine-dianiline，是一种 MDA）固化剂。图 3.1 所示为 DGEBA 环氧树脂和 MDA 固化剂的固化反应过程。

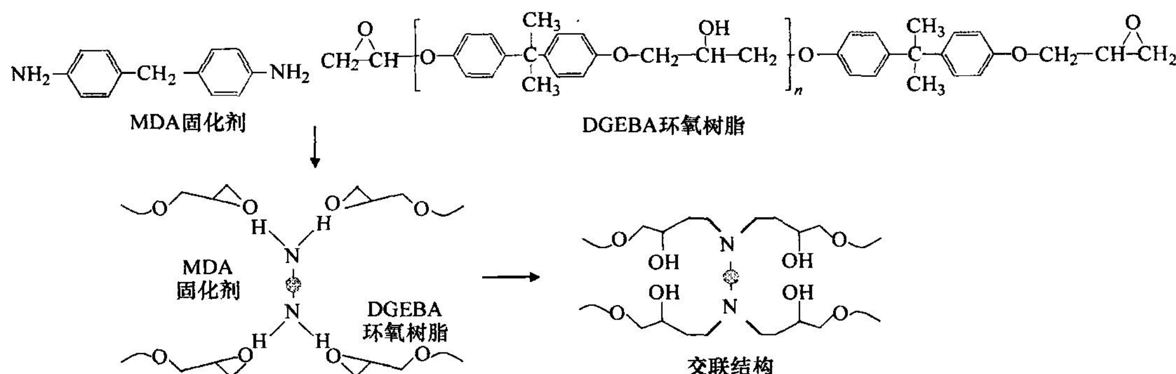


图 3.1 环氧树脂和固化剂的固化反应过程

通过观察发现，在造型过程中，环氧模塑料/铜界面处的金属表面上发生了氧化反应，这对界面粘附性造成了很大影响。Cho 等人[36]发现铜表面的化学成分从金属铜变成了氧化亚铜。Chung 等人[37]进行了一项热循环测试，并发现所有剪切下的样品中只有氧化亚铜，而且氧化亚铜的含量随着热循环次数而变化。

因此，在分子动力学模拟中只需考虑氧化亚铜的影响。为了研究铜基底上氧化亚铜的含量对环氧模塑料（EMC）与铜基底之间界面粘附性的影响，Fan 等人[23]建立了两种分子动力学模型用于研究热循环测试。在第一种模型中，氧化亚铜原子的数量随着热循环的次数而变化，与 Chung 等人[37]进行的实验一样。而在第二种模型中，在整个热循环测试过程中，氧化亚铜的含量保持不变。这两种模型的矩形模拟网格均如图 3.2 所示。在 x 和 y 方向上矩形网格的大小为 $17.9\times17.9Å^2$（$1Å=0.1nm$），而在垂直于环氧模塑料与氧化亚铜界面的平面上，

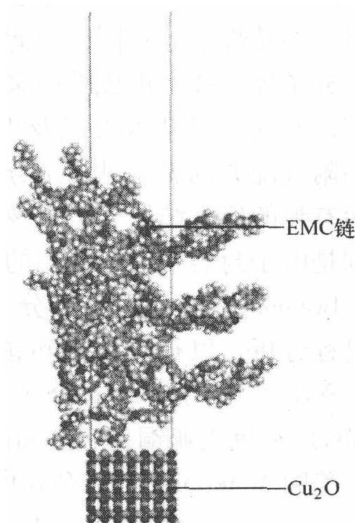


图 3.2 环氧模塑料-氧化亚铜系统的分子模型

矩形网格呈周期性分布。这两种模型使用的双材料系统包含 EMC 碎片和氧化亚铜原子。模拟单元中 EMC 环氧树脂链的顶部有很大的真空，以避免 z 方向上的 EMC 镜像间的相互作用。该模型单元的高度是 100Å，氧化亚铜的厚度是 20Å。所有氧化亚铜原子都是固定的，而所有的 EMC 链则可以自由移动。

根据 Chung 等人给出的实验条件[37]，分子动力学模拟在 175℃和 4.3MPa 下采用颗粒、压力和温度常数（Number of Particles、Pressure and Temperature，NPT）系综进行。随后整个结构运用颗粒、体积和温度常数（Number of Particles、Volume and Temperature，NVT）系综冷却至室温。

Chung 等人[37]在标准 JEDEC㊀温度曲线（JESD 22-A 104-B 第 M 种情况）下进行了热循环测试。在这个研究中，环氧模塑料和 Cu_2O 的热膨胀系数分别为 45×10^{-6}/℃和 8×10^{-6}/℃。利用环氧模塑料和氧化亚铜的热膨胀系数的不一致性，可用来帮助说明在一次热循环过程中加热和冷却步骤分别造成的变形。该分子动力学模拟为每个阶段（加热和冷却）采用不同的应变量，以便模拟一次热循环过程。该分子动力学模型采用了不同的应变量，以便能模拟如下两个过程：在加热阶段环氧模塑料挤向氧化亚铜基底；在冷却阶段环氧模塑料脱离氧化亚铜基底。整个系统在冷却温度和加热温度下放松。采用不同应变量重复上述的冷却和加热过程，从而完成整个热循环测试。

图 3.3 所示为经过不同次数热循环后该系统的分子结构。结果发现，在热循环测试中环氧模塑料和氧化亚铜的界面处形成了很大的空隙。该空隙是因热循环测试过程中环氧模塑料和氧化亚铜的热膨胀系数不一致而引起的界面应力导致的。因此，在经过 1800 次热循环后，观察到环氧模塑料和氧化亚铜基底之间的粘附强度变小了。

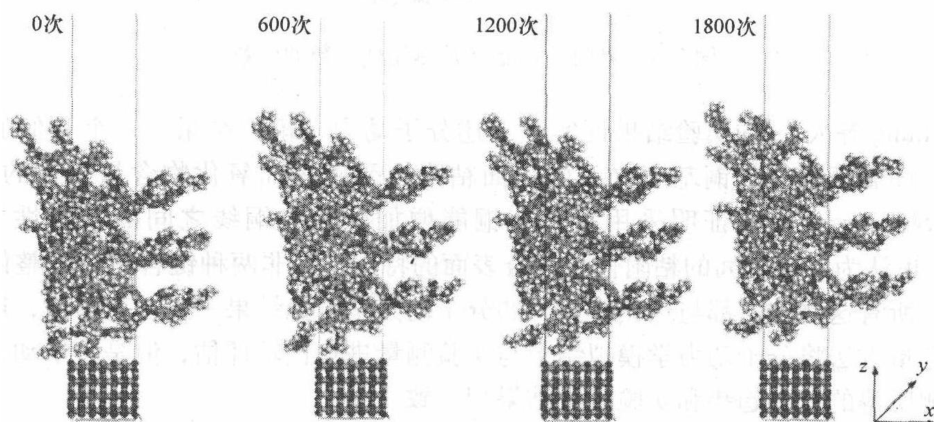


图 3.3　不同次数的热应力循环后系统的分子动力学模拟快照

㊀ JEDEC：Joint Electron Devices Engineering Council，联合电子器件工程委员会（美国 EIA 协会）。

环氧模塑料和氧化亚铜基底的相互作用受静电力和范德华力的支配。可通过整个系统的总能量减去各个子系统能量的总和来获得界面结合能 γ，如下所示[23]：

$$\begin{aligned}\gamma &= \Delta E/2A \\ \Delta E &= E_{\text{total}} - (E_{\text{EMC}} + E_{\text{Cu}_2\text{O}})\end{aligned} \tag{3.5}$$

式中，A 为环氧模塑料与氧化亚铜基底之间的接触面积；E_{total}为整个系统的总能量；E_{EMC}为无氧化亚铜基底时环氧模塑料的能量；$E_{\text{Cu}_2\text{O}}$为无环氧模塑料时氧化亚铜基底的能量。

Fan 等人[23]计算了两个分子动力学模型中环氧模塑料与氧化亚铜基底之间的界面结合能，并以热应力循环次数为横轴，计算结果如图 3.4 所示。图中，对于第一种分子动力学模型，界面结合能先随热应力循环次数的增加而变大，而之后随着循环次数继续增加其界面结合能降低。对第二种分子动力学模型，界面结合能一般随着热循环的增加而减少。两种模拟之间的不同表明，环氧模塑料与氧化亚铜基底之间的界面粘附性受铜基底上氧化亚铜含量变化的支配，且铜基底上氧化亚铜的含量越高，环氧模塑料与铜基底之间的粘附强度就越大。

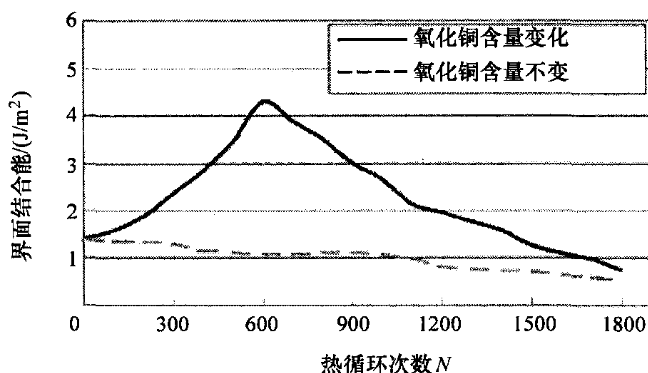


图 3.4　界面结合能（是热循环次数的函数）

Chung 等人[37]的实验结果证实了上述分子动力学模拟结果。一个类似的趋势表明，环氧模塑料与铜基底之间的界面粘附性受铜表面氧化物含量变化的支配。Su 和 Shemenski[38]也证明采用氧化亚铜能增加橡胶和铜线之间的粘附性。Kendall[39]也认为界面之间的粘附性受键合表面的特性，而非两种键合材料的整体性质支配。所有这些结论都与热循环测试的分子动力学模拟结果一致。现阶段，还不能采用定量方法将分子动力学模拟结果与实验测量进行比较评估，但是分子动力学模拟预测所得的定性趋势和实验观测结果相一致。

3.4　电子封装中湿气扩散的分子动力学研究

湿气引起的可靠性问题，是封装设计中受到广泛关注的研究热点之一。塑胶封

装中的湿气扩散对 EMC/Cu 的界面粘附造成了负面影响，同时显著降低了封装的可靠性。因此，在原子级别上理解湿气向 EMC/Cu 界面运动的机理，对获得高可靠性的封装十分必要。

通常，湿气侵入 EMC/Cu 界面的路径有两条：由环氧树脂块（bulk epoxy resin）向界面扩散进入，以及湿气沿界面以毛细现象侵入。区别这两种机理对理解湿气对界面粘性的影响相当重要。研究人员已经开始注意湿气经环氧树脂整体向界面扩散[40-42]和湿气沿界面以毛细现象侵入[43-45]这两方面。但是，通过实验来确定湿气沿着界面的渗透量非常困难，而且也不能通过传统的有限元模拟方法来预测渗透量。通过分子动力学模拟，研究人员能了解水分子在聚合材料内部及其界面处的动力学特性。尽管研究人员已经成功地采用分子动力学模拟来研究在一些聚合材料中水分子的扩散问题[46-50]，但是对电子封装中湿气在交联环氧树脂及其界面上扩散机理的研究却少之又少。Fan 等人[24]采用分子动力学模拟技术研究了湿气在 EMC 和 EMC/Cu 界面的相应扩散过程。其研究成果表明，同湿气由 EMC 整体扩散进入界面相比，湿气更容易沿着 EMC/Cu 界面侵入，后者明显是塑料封装中湿气导致的界面脱层的主要原因。

建立了两种不同的模型——EMC 块模型和界面模型，来分别研究湿气经环氧树脂表面和 EMC/Cu 界面的侵入过程，且每种模型均包括多个子模型。两种模型所涉及的 EMC 模型均包括环氧树脂和固化剂，其结构如图 3.1 所示。所有的 EMC 块模型采用美国 Accelrys 公司的无定形模块，均包括部分已经充分固化的环氧树脂网状物和水分子，而且不同的 EMC 块模型含有不同数量的水分子。所有 EMC 块模型的模拟单元都是大小为 $1.97\times1.97\times1.97\text{nm}^3$ 的立方体。类似地，不同的界面模型所含有的水分子数量不同；而所有界面模型的模拟单元均为长方体，在 x 和 y 方向上的大小为 $1.81\times1.81\text{nm}^2$，而在垂直于 EMC/Cu 界面的平面内呈周期性分布；且界面上有不同量的水分子。在两种分子动力学模型中，水分子和 EMC 的质量比均在 1.1% ~2.2%。图 3.5 所示为两种分子动力学湿气模型的结构形态。

在 85℃时，所有模拟均是在假定湿气浓度值的情况下采用 NPT 系综（NPT Ensembles）进行的。并且，在 85℃和 0.1MPa 的环境下进行分子动力学模拟，模拟时间为 80ps，以使系统达到平衡。所有分子动力学模拟均采用速度蛙跳算法（Verlet 算法）[51]来整合非键合相互作用力，即范德华力和静电力。且处理非键合相互作用力时，采用截断距离为 0.95nm 的埃瓦尔德（Ewald）加和。

通过爱因斯坦关系式和从分子动力学模拟中获得的每个水分子的扩散迹线 $r(t)$，以及每个水分子的平均位移二次方 $s(t)=\langle|r(t)-r(0)|^2\rangle$，可由下式计算出湿气扩散系数 D[24]：

$$D=\frac{1}{6N}\lim_{t\to\infty}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\sum_{i=1}^{N}\langle[r_i(t)-r_i(0)]^2\rangle \tag{3.6}$$

式中，D 为湿气扩散系数；$r_i(t)$ 为第 i 个水分子的质心坐标；N 为系统中水分子

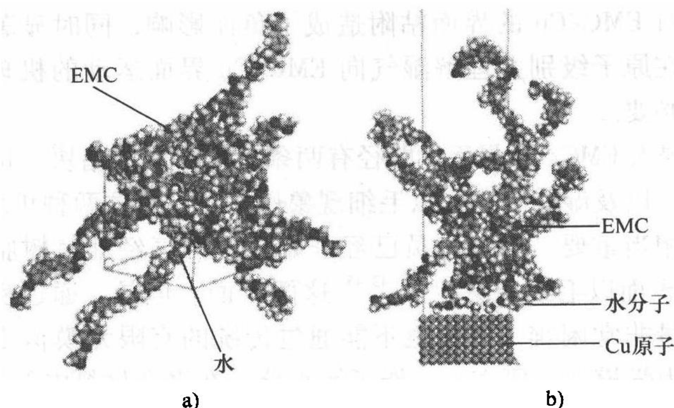


图 3.5 EMC 块的结构形态图和 EMC/Cu 系统的结构形态图

a) EMC 块的结构形态图 b) EMC/Cu 系统的结构形态图

的个数。

图 3.6a、b 给出了 EMC 块模型和 EMC/Cu 界面模型中水分子平均位移二次方与时间的关系。如果采用斜率为 a 的直线对每个子图中所有的数据进行拟合，则式 (3.6) 可简化为[24]

$$D = a/6 \tag{3.7}$$

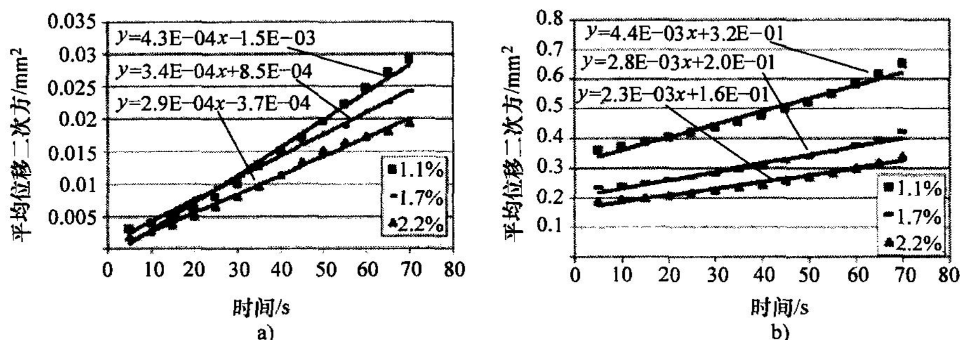


图 3.6 EMC 块和 EMC/Cu 界面中水分子平均位移二次方与模拟时间的关系，以及水分子和 EMC 的质量比不同时该关系的拟合直线

a) EMC 块 b) EMC/Cu 界面

利用水分子和 EMC 质量比不同时的拟合直线斜率，通过式 (3.7) 可以计算出不同质量比下的湿气扩散系数，计算结果见表 3.1。

从以上分子动力学模拟中，可以发现湿气扩散系数随着水分子和 EMC 的质量比的增加而减小。在给定的温度和相对湿度（Relative Humidity，RH）下，湿气扩散系数由系统的湿度来决定；且初始湿度低时，系统会吸收大量的湿气。但是，系统湿度的增加又会导致湿气扩散系数减小，而且 EMC 块或 EMC/Cu 界面中的水分子数目增加会导致水分子簇（Water Cluster）的形成。水分子簇会减小水分子的流

表 3.1　质量比不同时，通过分子动力学模拟所预测的 EMC 块和 EMC/Cu 界面的湿气扩散系数

	水分子和 EMC 的质量比		
	1.1%	1.7%	2.2%
EMC 块的湿气扩散系数/(mm^2s^{-1})	7.12×10^{-5}	5.58×10^{-5}	4.87×10^{-5}
EMC/Cu 界面的湿气扩散系数/(mm^2s^{-1})	7.29×10^{-4}	4.71×10^{-4}	3.79×10^{-4}

动性，从而导致湿气系数变低。这个现象已经被其他研究者通过实验手段和数值模拟验证[47,52]。

在相同的环境条件下，EMC 块的湿气扩散系数比 EMC/Cu 界面的湿气扩散系数通常小一个数量级。且 EMC/Cu 界面的孔径可能比 EMC 块大，所以 EMC/Cu 界面有更高的水分子流动性。Comyn 等人[43]和 Zanni-Deffarges 及 Shanahan[44]研究发现，经由界面毛细侵入的水分扩散量远远大于经由 EMC 块侵入的水分扩散量。他们的研究结论是，沿界面的毛细扩散加剧了水分渗入，同时界面附近的表面张力效应也有效地推动了水分的侵入。这些实验结果证实了分子动力学的模拟结果，明确了结论。即相比通过 EMC 块侵入，湿气更容易通过 EMC/Cu 界面侵入到封装中。另外，封装后 EMC/Cu 界面上的裂纹是导致湿气沿着 EMC/Cu 界面扩散的另一个潜在原因。因此，可以得到如下结论：在塑料封装中，沿着界面的渗透是湿气扩散到 EMC/Cu 界面的主要途径。该结论符合传统的认识，即水分通过 EMC 块扩散到界面上仅仅是湿气渗透的一条次要途径[24]。依据分子动力学模拟结果可给出如下建议，采用设计手段来预防塑料封装中与湿气相关的各类失效时，湿气沿着 EMC/Cu 界面的渗透是需要考虑的一个重要因素。尽管分子动力学模拟只能对湿气扩散系数进行定性预测，但它还是研究不同湿度情况下 EMC 性能的一个有效工具。

3.5　采用分子动力学模拟技术预测环氧树脂复合材料的特性

材料特性是电子封装领域的一个热门研究主题，尤其研究电子封装大量使用的交联环氧树脂混合物。为了在电子封装中设计和研发交联环氧树脂，预测和准确理解交联环氧树脂的特性就变得必要且重要。分子动力学模拟已经被用来预测不同材料的材料特性[53-57]。而这些研究的大部分都集中在热塑性材料领域，如聚乙烯（甲基丙烯酸甲酯）、聚乙烯和酚酞聚芳醚砜等。但是，由于交联反应的复杂性，对热固性材料的材料特性的研究少之又少，尤其是在电子封装中广泛应用的交联（Crosslinked）环氧树脂复合材料（Epoxy Resin Compound，ERC）。Fan 等人[25]采用分子动力学模拟技术研究了交联环氧树脂混合物的材料特性，具体如下。

在其研究中，所有的分子动力学模拟中均采用聚合物调和力场（Polymer Con-

sistent Force Field，PCFF）进行，并采用速度蛙跳算法来计算积分，采用由范德华力和静电场力组成的非键合作用力和截断距离为 9.5Å（1Å = 0.1nm）的 Ewald 加和来计算散射作用。充分固化的环氧树脂网状物含有环氧树脂 EPON862 和固化剂三乙烯四胺（Triethylenetetramine，TETA），其中单体 EPON862 和 TETA 的化学结构如图 3.7 所示。在固化反应中，固化剂中胺基团上的氢原子与环氧树脂中的环氧基团进行反应，这种交联反应向各个方向扩展，并最终形成高分子网状物。

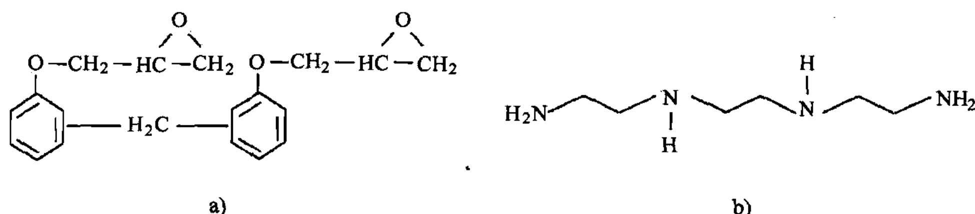


图 3.7 EPON 862 和 TETA 的化学结构
a）EPON 862 b）TETA

基于参考文献［58］的实验条件，我们建立了固化环氧树脂的网络片段模型。它含有 12 个 EPON 862 分子和 4 个 TETA 分子，同时也构造了一个密度等于实验值 1.23g/cm^3 的无定形结构，且模型中的模拟单元在各方向上均呈周期性分布。并且，采用起始温度是 225℃、压力为 0.1MPa 的等温等压系综来进行分子动力学模拟，还采用 nose 温控方法以 10℃/200ps 的冷却速率将系统冷却到室温。而后续每次分子动力学模拟的系统初始状态都是上一次模拟温度条件下所得到的最终系统结构。并且，一次分子动力学模拟中，每个模拟步骤的时间间隔是 1fs[⊖]。

图 3.8a 给出了每个温度下固化环氧树脂的密度值。模拟结果表明，随着温度的下降，其密度稳定地增大，而其密度曲线的斜率则变小。其密度曲线的斜率发生变化时的温度即为固化环氧树脂的玻璃态转变温度（T_g），接近 109℃。通过分子动力学模拟得到的 T_g 值非常接近表 3.2 中列出的、参考文献［58］提供的实验值。

表 3.2 经分子动力学模拟和实验获得的环氧树脂复合材料的材料特性数据[58]

材料特性	分子动力学模拟	参考［58］中的实验数据
杨氏模量/GPa	3.75	3.43
T_g/℃	109	105
β_1（温度低于 T_g）/（$\times10^{-6}$/℃）	55.3	61.0
β_2（温度高于 T_g）/（$\times10^{-6}$/℃）	184.7	195.0

固化环氧树脂系统的初始体积为 36.20nm^3，而每个温度下系统的相应体积都

⊖ fs：飞秒，1fs = 1 × 10^{-15}s。

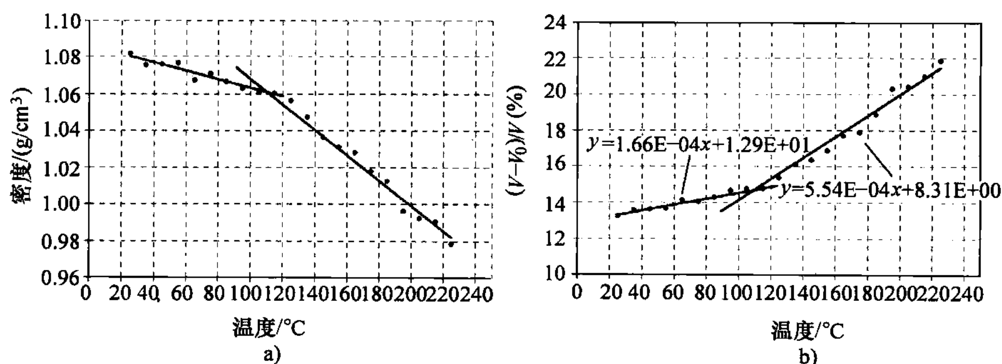


图 3.8　密度与温度的关系、体积与温度的关系及各自的拟合直线

a）密度与温度的关系　b）体积与温度的关系

是通过分子动力学模拟计算得到。图 3.8b 所示为单元结构的体积随温度变化的关系。利用其密度曲线在玻璃态转变温度前后的斜率值，可以分别得到橡胶态和玻璃态下环氧树脂复合材料的体积热膨胀系数。线性热膨胀系数与体积热膨胀系数之间的关系如下：

$$\beta = \frac{1}{3}\alpha \tag{3.8}$$

玻璃态和橡胶态下环氧树脂复合材料的线性热膨胀系数见表 3.2。

等效连续本构关系能描述原子级系统的力学行为。对于各向同性材料，与宏观系统一样，原子级系统的应力-应变关系可仅通过两个独立的系数 λ 和 μ，即 Lame 系数来描述，因此分子动力学模拟中材料的杨氏模量可定义为

$$E = \mu\left(\frac{3\lambda + 2\mu}{\lambda + \mu}\right) \tag{3.9}$$

表 3.2 也给出了分子动力学模拟所得的环氧树脂复合材料的杨氏模量。从该表可知，分子动力学模拟所得的热膨胀系数和杨氏模量与参考文献［58］给出的实验结果非常接近，误差小于 10%。两种结果之间的微小误差是由实验情况下[58]环氧树脂复合材料的交联密度较低所致。在实验情况下，部分的 EPON 862 和 TETA 不会充分交联在一起，而分子动力学模拟中 EPON 862 和 TETA 则充分交联，故与模拟所用的模型相比实验样品会产生更大的应变。因此，实验情况下的环氧树脂复合材料更软，而且要承受更大的形变，从而导致其杨氏模量和热膨胀系数降低。此外，实验情况下环氧树脂复合材料内部会存在空洞和杂质，这也进一步降低了其材料特性[25]。

分子动力学模拟预测所得的材料特性与参考文献［58］给出的实验结果非常接近，这证实了固化环氧树脂模型及力场特性和冷却速率的准确性。因此，在具体实验室设计之前，通过分子动力学模拟对环氧树脂复合材料进行性能预测，能有效地指导电子封装领域内新型高性能环氧树脂复合材料的设计和开发。

3.6 分子动力学模拟技术研究碳纳米管的热性能

随着对小尺寸电子器件的需求日益增长，高性能的材料越来越广地应用到电子封装领域。碳纳米管（CNT）具备优异的机械和电气性能，因而已广泛用于诸多领域。在电子封装领域，热界面材料（Thermal Interface Material，TIM）主要用于从芯片上吸收热量并将热量传递至散热器。作为热界面材料的推动者，碳纳米管正受到越来越多研究人员的关注。碳纳米管一般散布或排列在聚合物复合材料内部以增强其导热系数（即热导率）。但是，现有的技术很难测量单根碳纳米管的导热系数，而分子动力学模拟则能用来研究纳米结构内部的热传递。目前，研究碳纳米管内部热传递的分子动力学模拟方法一般有两种，分别是基于 Green- Kubo 关系的平衡分子动力学（Equilibrium Molecular Dynamics，EMD）和基于傅里叶导热定律的非平衡分子动力学（Nonequilibrium Molecular Dynamics，NEMD）。两种方法都已经用来研究单壁碳纳米管（SWCNT）或者多壁碳纳米管（MWCNT）[59-62]。通过它们对单壁碳纳米管或者多壁碳纳米管的导热系数（单位为 W/(K · m)）进行预测的结果，在几百到几千之间变化。预测结果的变化可能是因为采用不同的计算方法、势函数、碳纳米管长度等。尽管采用分子动力学模拟技术来研究碳纳米管面临着许多挑战，但是仍然有必要使用它来研究碳纳米管的基础特性。因为分子动力学模拟技术所提供的有用信息，能用来指导基于碳纳米管的热界面材料的实验设计。这种热界面材料可增强电子封装的散热效果，从而防止在电子封装中出现由温度因素导致的失效。因此，本书研究了不同长度的单壁碳纳米管的导热系数，以及碳纳米管内部的空洞对其材料特性的影响。

本研究使用的分子动力学模拟工具是 Material Studio 软件（美国 Accelrys 公司出品），模拟时采用 COMPASS 力场。以往有关碳纳米管的研究大多数采用 Tersoff-Brenner 势函数，其参数均来自金刚石和石墨的试验。但是该势函数未包括非键合能（如范德华力），所以这类分子动力学模拟中会出现一些问题。正如 Bi 等人[60]所指出的，Tersoff- Brenner 势函数排除了范德华力，而导致较长的碳纳米管会发生弯曲，因而未能正确计算其导热系数。而且，研究多壁碳纳米管和基于碳纳米管的聚合物时，未考虑非键合力的势函数并不适用。与 Tersoff- Brenner 势函数相比，COMPASS 力场不仅包括原子的键合能量，也考虑了非键合能，因此能可靠地再现碳纳米管的行为。因为平衡分子动力学方法中的热通量很难收敛且其自动相关函数十分复杂，所以本研究采用非平衡分子动力学方法来进行模拟。

先采用在 x 和 y 方向上呈周期性分布的模拟单元建立了一个有限长的单壁碳纳米管模型，并沿着碳纳米管的 z 方向将该模型划分为 N 个区域，包括位于两端的一个热区域（简称热端）和一个冷区域（简称冷端），如图 3.9 所示。根据 IKeshoji 和 Hafskjold[63]提出的非平衡分子动力学算法，向热端输入恒定大小的能量同时从

冷端输出相同大小的能量，并且将热端和冷端的分子速度量化，以实现热量从热端向冷端的传递，并保持单壁碳纳米管模型的能量和动量守恒。其热流密度采用下式计算：

$$J = \frac{\Delta E}{S\Delta t} \tag{3.10}$$

式中，J为碳纳米管的热流密度；S为碳纳米管的横截面积；Δt为模拟的时间步长。

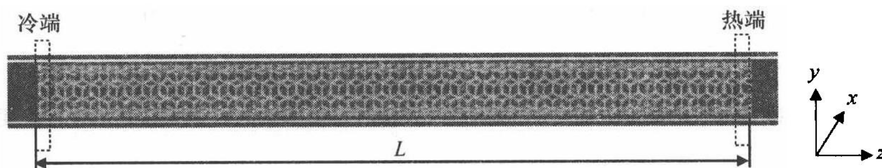


图3.9　不同长度的碳纳米管的分子动力学模型

每个区域的局部瞬时温度如下[64]：

$$T_k = \frac{1}{3n_k k_B}\sum_{i=1}^{n_k} m_i v_i^2 \tag{3.11}$$

式中，n_k为区域k的原子数；k_B为玻耳兹曼（Boltzmann）常数；m_i和v_i分别为原子i的质量和速度。

当热流加载到系统上时，沿着碳纳米管会产生温度梯度。根据傅里叶定律，碳纳米管的导热系数可由下式计算得到：

$$\lambda = \frac{\langle J \rangle}{\langle \partial T/\partial Z \rangle} \tag{3.12}$$

式中，$\partial T/\partial Z$为沿着碳纳米管的温度梯度，而括号则表示统计时间内的平均值。

为了研究碳纳米管的长度对其导热系数的影响，本文还建立了长度在16.6nm和37.1nm内变化的多个（5，5）单壁碳纳米管模型。然后，在给定温度为298K的情况下，采用正则系综分子动力学模拟使上述所有系统在80ps内达到初步平衡，并在热端和冷端分别输入和输出大小为$\Delta E = 3.0 \times 10^{-22}$J的能量。采用以上方法，再进行正则系综的非平衡分子动力学模拟。非平衡分子动力学模拟需要运行相当长一段时间，才能得到沿单壁碳纳米管的稳态温度分布。所有模拟的步长都是1fs，利用每个区域中最后1ps内的原子速度平均值来计算沿着碳纳米管的温度分布。图3.10a所示为长度为16.6nm的单壁碳纳米管的温度分布。

在所有的模型中，沿着碳纳米管的长度方向温度均呈线性分布。利用温度分布的拟合直线的斜率可得到温度梯度$\partial T/\partial Z$。而利用一个厚度为3.4Å（1Å＝0.1nm）的圆环横截面，则可计算其热流密度。采用以上方程就能计算出不用长度的单壁碳纳米管的导热系数，其与长度关系如图3.10b所示。从图中可以看出，随着单壁碳纳米管长度的增加，其导热系数也增加，说明其导热系数与长度有关。这是因为，

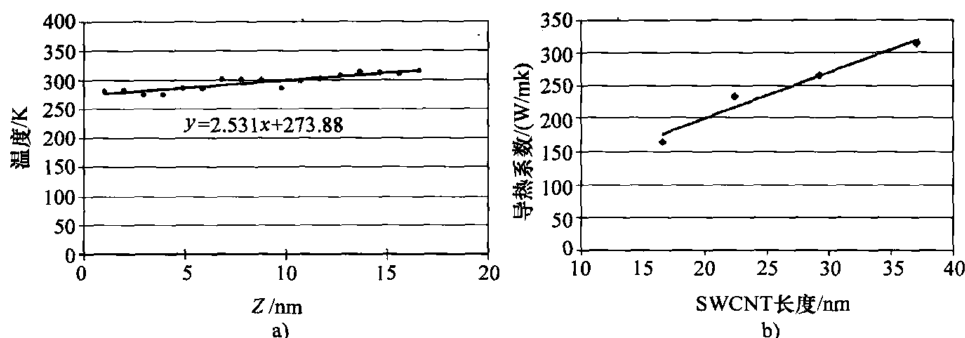


图3.10 （5，5）单壁碳纳米管的温度分布及导热系数与长度的关系

a）（5，5）单壁碳纳米管的温度分布 b）温度为298K时，单壁碳纳米管的导热系数与长度的关系

较短的单壁碳纳米管的声子散射可能更强。当单壁碳纳米管的长度小于声子平均自由程（Mean Free Path，MFP）时，较强的声子散射会降低导热系数的值。因此可以说，当单壁碳纳米管的长度大于声子平均自由程时，导热系数会收敛于某一个值。本研究模拟得到的导热系数数值与Maruyama[62]给出的值非常接近。其他的分子动力学模拟结果还表明，导热系数与温度有关[60,61]，因为高温是导致声子散射的主要原因之一[60]。

碳纳米管的缺陷会影响其刚度和导热系数，也会对在电子封装中充当热界面材料的碳纳米管的性能产生强烈影响。因此，从根本上来研究缺陷对碳纳米管的影响对于封装设计来说非常重要。对于长度为16.6nm的单壁碳纳米管，本研究建立了不同形式缺陷下单壁碳纳米管的分子动力学模型[33]。图3.11所示为这些缺陷的结构图。当单壁碳纳米管存在不同缺陷时，其温度曲线在缺陷部位会显示出一定程度的不连续性。其中，最大的不连续性来自氧化缺陷，而最小的不连续性则来自Stone-Wales缺陷。依据以上方程，可以计算出含有不同缺陷时单壁碳纳米管的导热系数，计算结果如图3.12所示。从图中可以看出，带有缺陷的单壁碳纳米管的导热系数要小于无缺陷的单壁碳纳米管，这是因为缺陷会导致声子散射增强和温度梯度增加。上述的分子动力学模拟结果与Che等人[59]及Mingo和Broido[65]的结果一致。这表明缺陷可以更有效地散射波长较长的声子，从而大大减小单壁碳纳米管的导热系数。

尽管有时为了获得某些设计功能而故意生成缺陷，但是缺陷会导致单壁碳纳米管的导热性大大降低[66-68]。Padgett和Brenner[69]发现，功能化碳原子能够大大减小单壁碳纳米管的导热系数，他们认为通过化学交联来增加基于碳纳米管的聚合物材料的传热性能可能会适得其反。Shenogin等人[70]也发现聚合物基体和碳纳米管之间的化学键不仅会减小碳纳米管与基体间的阻力，还会减小碳纳米管的固有导热系数。这些成果都与本文中的分子动力学模拟结果一致，故而证实了碳纳米管的缺陷会大大减小单壁碳纳米管的固有导热系数。而这将会对基于碳纳米管的结构，尤其

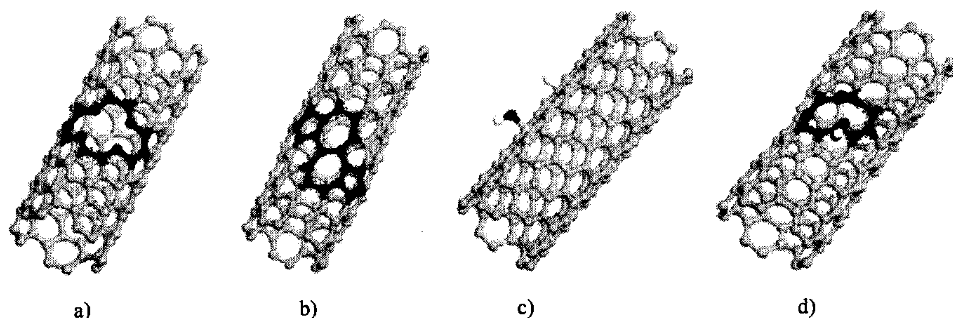


图 3.11　单壁碳纳米管的一些典型缺陷

a）空穴缺陷　b）Stone-Wales 缺陷（即五元环和七元环代替了碳纳米管中的六元环）

c）sp^3 杂化缺陷（即 C-C 键和带-OH 和-H 的功能团从 sp^2 变化到 sp^3）

d）氧化导致的 C 结构破坏，并形成了带有-COOH 基团的空洞

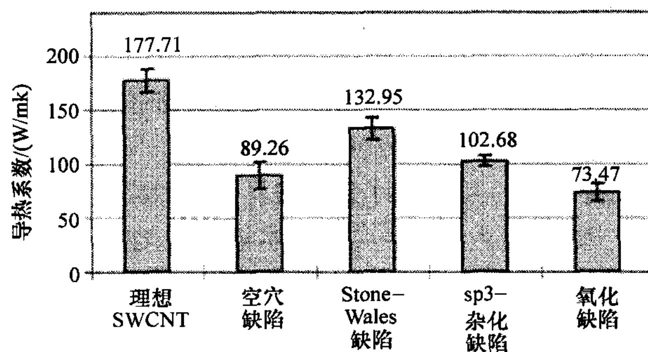


图 3.12　存在各类缺陷时单壁碳纳米管室温下的导热系数

（数据通过分子动力学模拟获得）

是对在电子封装中作为热界面材料的碳纳米管阵列的热力性能产生重大影响。缺陷引起的低效散热会威胁到电子封装的可靠性，因此需要一些特殊的实验处理来纯化碳纳米管，防止其内部出现缺陷。对于提高电子封装中基于碳纳米管的热界面材料的热特性来说，这些尤其重要。

分子动力学模拟的结果表明，因为声子自由平均程较长，故单壁碳纳米管的导热系数与碳纳米管的长度有关。据预计，只有当碳纳米管的长度与声子的平均自由程相比足够大时，其导热系数才会收敛。此外，分子动力学模拟还发现碳纳米管的壁面缺陷也会严重影响其导热系数。而在电子封装中作为热界面材料的碳纳米管则会因其内部存在缺陷而性能显著降低。我们所做的第一步就是正确理解碳纳米管的性能，这对于电子封装中基于碳纳米管的热界面材料的实验设计十分有用。更进一步的分子动力学模拟技术则将集中于研究如下两类材料的材料性能：电子封装中基于碳纳米管的环氧树脂复合材料，以及带有金属或硅填料的碳纳米管。总之，对这些基于碳纳米管的材料进行分子动力学模拟，能提供其性能信息，进而能在实验测

试以前对其进行结构优化。

3.7 总结

利用合适的分子动力学模型及合适的边界条件、势函数和模拟程序，分子动力学模拟技术可以帮助更好地理解不同条件下的材料性能和互相作用。尽管分子动力学模拟技术涉及大量的界面和尺度问题，但是无数的研究成果已经证明，分子动力学模拟技术可对微电子器件中材料界面的局部相互作用进行更深入的分析研究。上面已经说明，分子动力学模拟技术对于材料性质的模拟预测结果与实验值非常吻合，比如杨氏模量、CTE 和玻璃态转变温度；此外，分子动力学模拟技术还能用于研究实验方法不能处理的现象，比如沿着界面的湿气扩散过程、导致结构弱点的分子结构的影响、缺陷及缺陷的产生等。

因此，通过分子动力学模拟技术所得到的基础知识可以推动研究方法的发展，以提供电子封装中局部材料界面处分子相互作用的详细信息。正如系统芯片（System on Chip，SoC）或系统级封装（System in Package，SiP）设计那样，下一代 IC 封装的特征尺寸会日益减小、互连设计会更加复杂，因而这些基础知识对开发下一代 IC 封装至关重要。尽管分子动力学模拟技术能有效地深入研究局部分子的相互作用，但是仍需要一种能联系分子动力学模拟结果与等效连续介质模型结果的方法，来实现对于材料性能的全方位理解。

参考文献

1. Alder BJ, Wainwright TE (1957) Phase Transition for a Hard Sphere System. J Chem Phys 27:1208–1211
2. Alder BJ, Wainwright TE (1959) Studies in Molecular Dynamics. I. General Method. J Chem Phys 31:459–466
3. Fukuda M, Kuwajima S (1997) Molecular-Dynamics Simulation of Moisture Diffusion in Polyethylene Beyond 10 ns Duration. J Chem Phys 107:2149–2159
4. Tsige M, Taylor PL (2002) Simulation Study of the Glass Transition Temperature in Poly(methyl methacrylate). Phys Rev E 65:021805(1–8)
5. Wang J, Li TL, Bateman SD, Erck R, Morris KR (2003) Modeling of Adhesion in Tablet Compression. I. Atomic Force Microscopy and Molecular Simulation. J Pharm Sci 92:798–814
6. Gou J, Minaie B, Wang B, Liang ZY, Zhang C (2004) Computational and Experimental Study of Interfacial Bonding of Single-Walled Nanotube Reinforced Composites. Comput Mater Sci 31:225–236
7. Yarovsky I, Evans E (2002) Computer Simulation of Structure and Properties of Crosslinked Polymers: Application to Epoxy Resin. Polymer 43:963–969
8. Yarovsky I (1997) Atomic Simulation of Interface in Materials: Theory and Applications. Aust J Phys 503:407–424
9. Haile JM (1992) Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods. New York: Wiley
10. Rapaport DC (2004) The Art of Molecular Dynamics Simulation (2nd edition). Cambridge: Cambridge University Press

11. Burghaus U (2006) A Practical Guide to Kinetic Monte Carlo Simulations and Classical Molecular Dynamics Simulations: An Example Book. New York: Nova Science Publishers
12. Mayo SL, Olafson BD, Goddard III WA (1990) DREIDING: A Generic Force Field for Molecular Simulations. J Phys Chem 94:8897–8909
13. Iwamoto N, Pedigo J (1998) Property Trend Analysis and Simulations of Adhesive Formulation Effects in the Microelectronics Packaging Industry Using Molecular Modeling. In Proceedings of the 48th IEEE Electronic Components and Technology Conference, USA, pp 1241–1246
14. Iwamoto N (2000) Applying Polymer Process Studies Using Molecular Modeling. In Proceedings of the 4th International Adhesive Joining and Coating Technology in Electronics Manufacturing Conference, pp 182–187
15. Iwamoto N (2000) Advancing Materials Using Interfacial Process and Reliability Simulations on the Molecular Level. Advanced Packaging Materials: Processes, Properties and Interfaces, pp 14–17
16. Iwamoto N (2000) Advancing Polymer Process Understanding in Package and Broad Applications Through Molecular Modeling. In Proceedings of the 50th IEEE Electronic Components and Technology Conference, USA, pp 1354–1359
17. Iwamoto N, Moro L, Bedwell B, Apen P (2002) Understanding Modulus Trends in Ultra Low *k* Dielectric Materials Through the Use of Molecular Modeling. In Proceedings of the 52nd Electronic Components and Technology Conference, San Diego, CA, pp 1318–1322
18. Iwamoto N, Lee E, Truong N (2004) New Metal Layers for Integrated Circuit Manufacture. Thin Solid Films 469–470:431–437
19. Iwamoto N (1999) Simulating Stress Reliability Using Molecular Modeling Methodologies. In Proceedings of the 32nd International Symposium on Microelectronics, Chicago, IL, pp 415–420
20. Iwamoto N (2000) Advancing Polymer Process Understanding in Package and Board Applications Through Molecular Modeling. In Proceedings of the 50th Electronic Components and Technology Conference, Las Vegas, NV, pp 1354–1359
21. Iwamoto N (2004) Molecular Modeling of IC Barrier Concerns. In Proceedings of the EuroSime 2004, Brussels, Belgium, pp 573–586
22. Iwamoto N, Bonne U (2006) Molecular Modeling of Analyte Adsorption on MEMS GC Stationary Phases. In Proceedings of the EuroSime 2006, Como, Italy, pp 749–757
23. Fan HB, Chan EKL, Wong CKY, Yuen MMF (2007) Molecular Dynamic Simulation of Thermal Cycling Test in Electronic Packaging. ASME J Electron Packag 129:35–40
24. Fan HB, Chan EKL, Wong CKY, Yuen MMF (2006) Investigation of Moisture Diffusion in Electronic Packages by Molecular Dynamics Simulation. J Adhes Sci Technol 20:1937–1947
25. Fan HB, Yuen MMF (2007) Material Properties of the Cross-Linked Epoxy Resin Compound Predicted by Molecular Dynamics Simulation. Polymer 48:2174–2178
26. Fan HB, Wong CKY, Yuen MMF (2006) Prediction of Material Properties of Epoxy Using Molecular Dynamic Simulation. In Proceedings of the EuroSimE 2006, Como, Italy
27. Fan HB, Wong CKY, Yuen MMF (2005) Reliability Prediction in Electronic Package Using Molecular Simulation. In Proceedings of the 55th Electronic Components and Technology Conference, Florida, USA, pp 1314–1317
28. Fan HB, Chan EKL, Wong CKY, Yuen MMF (2005) Thermal Cycling Simulation in Electronic Packages Using Molecular Dynamic Method. In Proceedings of the EuroSimE, Germany, pp 36–40
29. Wong CKY, Fan HB, Yuen MMF (2005) Investigation of Adhesion Properties of Cu–EMC Interface by Molecular Dynamic Simulation. In Proceedings of the EuroSimE, Berlin, pp 31–35
30. Fan HB, Chan EKL, Wong CKY, Yuen MMF (2006) Moisture Diffusion Study in Electronic Packaging Using Molecular Dynamic Simulation. In Proceedings of the 56th Electronic Components and Technology Conference, San Diego, USA, pp 1425–1428
31. Chan EKL, Fan HB, Yuen MMF (2006) Effect of Interfacial Adhesion of Copper/Epoxy Under Different Moisture Level. In Proceedings of the EuroSimE, Italy, pp 1–5
32. Zhang K, Fan HB, Yuen MMF (2006) Molecular Dynamics Study of the Thermal Conductivity of CNT-Array-Thermal Interface Material. In Proceedings of the EMAP, Hong Kong, pp

113–116
33. Fan HB, Zhang K, Yuen MMF (2006) Effect of Defects on Thermal Performance of Carbon Nanotube Investigated by Molecular Dynamics Simulation. In Proceedings of the EMAP, Hong Kong, pp 451–454
34. Fan XJ, Wang HB, Lim TB (2001) Investigation of the Underfill Delamination and Cracking in Flip-Chip Modules Under Temperature Cyclic Loading. IEEE Trans Compon Packag Technol 24:84–91
35. Basaran C, Chandaroy R (1997) Finite Element Simulation of the Temperature Cycling Tests. IEEE Trans Compon Hybr Manuf Technol A 20:530–536
36. Cho K, Cho EC (2000) Effect on the Microstructure of Copper Oxide on the Adhesion Behavior of Epoxy/Copper Leadframe Joints. J Adhes Sci Technol 14:1333–1353
37. Chung PW, Yuen MMF, Chan PCH, Ho NKC, Lam DCC (2002) Effect of Copper Oxide on the Adhesion Behavior of Epoxy Molding Compound–Copper Interface. In Proceedings of the 52nd IEEE Electronic Components and Technology Conference, pp 1665–1670
38. Su YY, Shemenski RM (2000) The Role of Oxide Structure on Copper Wire to the Rubber Adhesion. Appl Surf Sci 161:355–364
39. Kendall K (2001) Molecular Adhesion and Its Applications: The Sticky Universe. Kluwer/ Plenum, New York
40. Van Landingham MR, Edujee RF, Gillespie JW (1999) Moisture Diffusion in Epoxy System. J Appl Polym Sci 71:787–798
41. Soles CL, Chang FT, Gidley DW, Yee AF (2000) Contributions of the Nanovoid Structure to the Kinetics of Moisture Transport in Epoxy Resins. J Appl Polym Sci Part B: Polym Phys 38:776–791
42. Soles CL, Yee AF (2000) A Discussion of the Molecular Mechanisms of Moisture Transport in Epoxy Resins. J Appl Polym Sci Part B: Polym Phys 38:792–802
43. Comyn J, Groves C, Saville R (1994) Durability in High Humidity of Glass to Lead Alloy Joints Bonded with and Epoxide Adhesive. Int J Adhes Adhes 14:15–20
44. Zanni-Deffarges M, Shanahan M (1995) Diffusion of Water into an Epoxy Adhesive: Comparison Between Bulk Behavior and Adhesive Joints. Int J Adhes Adhes 15:137–142
45. Bowditch MR (1996) The Durability of Adhesive Joints in the Presence of Water. Int J Adhes Adhes 16:73–79
46. Tanmai Y, Tanaka H, Nakanishi K (1994) Molecular Simulation of Permeation of Small Penetrants Through Membranes. 1. Diffusion Coefficients. Macromolecules 27:4498–4506
47. Fukuda M, Kuwajima S (1997) Molecular-Dynamics Simulation of Moisture Diffusion in Polyethylene Beyond 10 ns Duration. J Chem Phys 107:2149–2159
48. Braesicke K, Steiner T, Saenger W, Knapp EW (2000) Diffusion of Water Molecules in Crystalline -Cyclodextrin Hydrates. J Mol Graphics Model 18:143–152
49. Müller-Plathe F (1998) Diffusion of Water in Swollen Poly (Vinyl Alcohol) Membranes Studied by Molecular Dynamic Simulation. J Membrane Sci 141:147–154
50. Hofmann D, Fritz L, Ulbrich J, Schepers C, Bohning M (2000) Detailed-Atomistic Molecular Modeling of Small Molecule Diffusion and Solution Processes in Polymeric Membrane Materials. Macromol Theory Simul 9:293–327
51. Swope WC, Andersen HC, Berens PH, Wilson KR (1982) A Computer Simulation Method for the Calculation of Equilibrium Constant for the Formation of Physical Cluster of Molecules. J Chem Phys 76:637–649
52. Williams JL, Hopfenberg HB, Stannett V (1969) Water Transport and Clustering in Poly-(Vinylchloride), Poly-(Oxymethylene) and Other Polymers. J Macromol Sci Phys B 3:711–725
53. Fan CF, Hsu SL (1992) Application of the Molecular Simulation Technique to Characterize the Structure and Properties of an Aromatic Polysulfone System. 2. Mechanical and Thermal Properties. Macromoleculars 25:266–270
54. Hamerton I, Heald CR, Howlin BJ (1996) Molecular Modelling of a Polyarylethersulfone Under Bulk Conditions. Model Simul Mater Sci Eng 4:151–159
55. Xie J, Gironcoli SD, Baroni S, Scheffler M (1999) First-Principles Calculation of the Thermal Properties of Silver. Phys Rev B 59:965–969
56. Yang L, Srolovitz DJ, Yee AF (1999) Molecular Dynamic Study of Isobaric and Isochoric Glass Transitions in a Model Amorphous Polymer. J Chem Phys 110:7058–7069

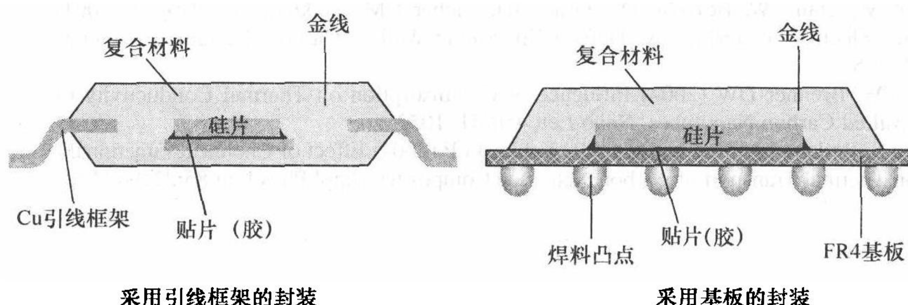
57. Yoshioka S, Aso Y, Kojima S (2003) Prediction of Glass Transition Temperature of Freeze-Dried Formulations by Molecular Dynamic Simulation. Pharmaceut Res 20:873–878
58. Literature from Resolution Performance Products, http://www.resins.com/resins/am/pdf/SC0772.pdf (2005)
59. Che J, Cagin T, Goddard III WA (2000) Thermal Conductivity of Carbon Nanotube. Nanotechnology 11:65–69
60. Bi K, Chen Y, Yang J, Wang Y, Chen M (2006) Molecular Dynamics Simulation of Thermal Conductivity of Single-Wall Carbon Nanotube. Phys Lett A 350:150–153
61. Osman MA, Srivastava D (2001) Temperature Dependence of the Thermal Conductivity of Single-Wall Carbon Nanotube. Nanotechnology 12:21–24
62. Maruyama S (2003) A Molecular Dynamics Simulation of Heat Conduction of a Finite Length Single-Walled Carbon Nanotube. Microscale Thermophys Eng 7:41–50
63. Ikeshoji T, Hafskjold B (1994) Non-Equilibrium Molecular Dynamics Calculation of Heat Conduction in Liquid and Through Liquid–Gas Interface. Mol Phys 81:251–261
64. Müller-Plathe F (1997) A Simple Nonequilibrium Molecular Dynamics Method for Calculating the Thermal Conductivity. J Chem Phys 106:6082–6085
65. Mingo N, Broido DA (2005) Length Dependence of Carbon Nanotube Thermal Conductivity and the "Problem of Long Waves". Nano Lett 5:1221–1225
66. Hu Y, Jang I, Sinnott SB (2003) Modification of Carbon Nanotube-Polystyrene Composites Through Polyatomic-Ion Beam Deposition. Compos Sci Technol 63:1663–1669
67. Miko C, Milas M, Seo JW, Couteau E, Barisic N, Gaal R, Forro L (2003) Effect of Electron Irradiation on the Electrical Properties of Fibers of Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes. Appl Phys Lett 83:4622–4624
68. Bockrath M, Liang W, Bozovic D, Hafner JH, Lieber CM, Tinkham M, Park H (2001) Resonant Electro Scattering by Defects in Single-Walled Carbon Nanotube. Science 291:283–285
69. Padgett CW, Brenner DW (2004) Influence of Chemisorption on Thermal Conductivity of Single-Walled Carbon Nanotubes. Nano Lett 4:1051–1053
70. Shenogin S, Bodapati A, Xue L, Ozisik R, Keblinski P (2004) Effect of Chemical Functionalization on Thermal Transport of Carbon Nanotube Composites. Appl Phys Lett 85:2229–2231

第 4 章 脱层建模的进展

O. van der Sluis，C. A. Yuan，W. D. van Driel，G. Q. Zhang

4.1 简介

当今的微电子封装一般要用到多种材料，比如硅、金属、氧化物、胶和化合物（聚合物）等。图 4.1 所示为基于引线框架的封装和基于基板的封装的横截面。因为组成封装的材料性质不同，且各器件内存在大量的界面，所以在器件的加工（鉴定）、测试和使用过程中会出现诸多形式的失效问题，如界面脱层、芯片破裂和焊接疲劳等。在器件的所有可靠性问题中，热应力导致的失效占 65% 以上[1]。



采用引线框架的封装　　　　采用基板的封装

图 4.1 两种典型封装结构的横截面

下一代电子元器件会进一步小型化，直至达到纳米尺度，以便增加系统和功能集成度、引进新材料、降低成本和缩短加工时间。本章将介绍如何利用虚拟原型和虚拟鉴定技术提供的框架，来输出最优化的设计，以减小“尝试-错误-尝试”的设计循环次数，进而降低开发成本。因此，达成上述目标需要可靠有效的数值模型和基于模拟的先进优化方法[2,3]。

本章讨论的第一个主题是“可靠有效的数值模型”。首先讨论的是连续力学失效模型。通过在有限元（Finite Element，FE）框架下对产品建立这类模型，可计算出产品在合适的边界和工艺条件下的热力学特性。但是，由于器件尺寸的减小，器件主体内和界面处的性能变得尤为重要[4]。在这方面，原子级的建模方法能用来预测和理解这些性能，并最终开发出具有特定性能的材料、界面和部件。本章也讨论了分子动力学的基本理论及其面临的挑战。关于器件主体内和界面处的性能，尽管分子动力学模拟能提供有用的信息，但是分子动力学模型仍局限在所研究部件

的微小范围内。因此，对微/纳米电子元器件的虚拟原型来说，两种建模方法的结合将提供一种功能强大的多尺度研究框架。

4.2 微/纳电子器件中与脱层相关的失效

综上所述，微/纳电子器件中会出现多种失效形式，可以分为器件级失效（芯片级失效）和封装级失效。器件级失效的例子有电迁移、静电放电（Electrostatic Discharge，ESD）损坏、样式变化（或金属变化）、后端结构脱层和柯肯达尔孔洞（Kirkendahl voiding）等。而封装级失效的例子有缝合破坏、芯片分离、封装体破裂、焊点疲劳和多种界面的脱层等。图4.2所示的失效实例均由界面脱层所致。如简介中提到的，电子产业的主要发展趋势是器件的小型化和功能集成化。目前，芯片的最小特征尺寸已经降到90nm甚至更低，而封装领域也显示出了类似的发展趋势。芯片厚度将会降低到50μm以下，金属导线的直径降到15μm以下，互连间距降到20μm以下，铜薄膜厚度降到10μm以下，衬底中的通孔直径降到20μm以下。如果在未来15年里，半导体行业要在大规范生产中减小这些尺寸，那么现在就需要对脱层预测进行研究。我们不仅需要选择恰当的材料组合，以确保其器件的界面具有足够的韧性，而且需要选择合理的设计，来保证器件能承受分层导致的应力增加。

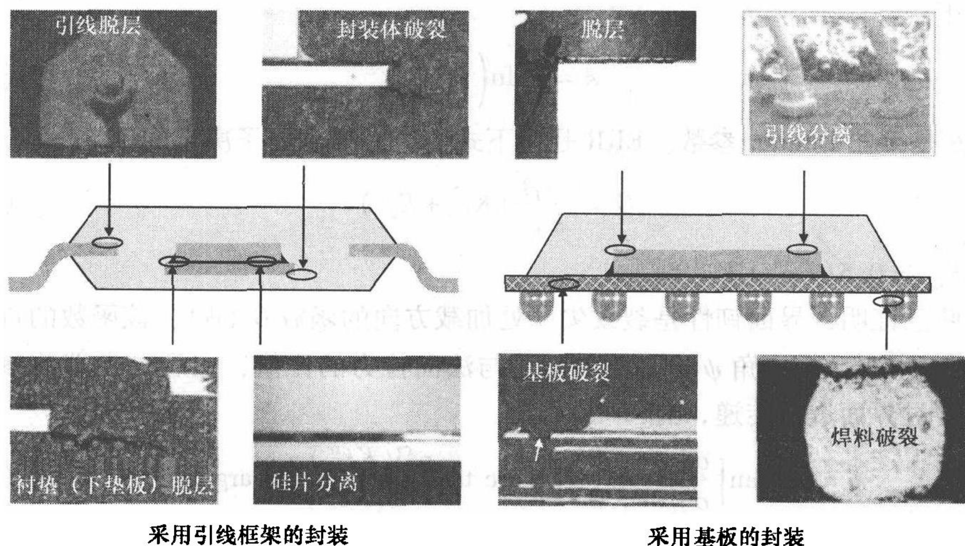


图4.2 采用引线框架的封装和采用基板的封装的失效实例

4.3 基于连续性的界面脱层建模

本节概述了基于连续性的失效模型，并给出了其典型应用。

4.3.1 界面断裂力学

对于已给定几何形状和位置的、已经存在（或者假设存在的）的裂纹，断裂力学理论提供了一种方法来判断样品中的该裂纹是否已达到临界状态。为此，能量释放速率（Energy Release Rate，ERR），也称作裂纹驱动力，如在 Griffith 能量平衡式中所示，可以下式计算[5]：

$$\frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}a}-\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}a}=\frac{\mathrm{d}\Gamma}{\mathrm{d}a} \tag{4.1}$$

式中，W 为外部功；U 为弹性势能；Γ 为裂纹生长需要的能量；a 为裂纹长度。将式（4.1）左边除以样品厚度 B，就得到了能量释放速率 G（单位为 $\mathrm{J/m^2}$）。而式（4.1）右边同样除以厚度 B 就能得到裂纹阻力的大小。裂纹生长的判断标准是 $G \geqslant G_c$，G_c 是裂纹尖端的断裂韧度（单数）应力场。在界面断裂力学中，处理分层问题时，参数 K 是一个复杂变量，有 $K=K_1+iK_2$[6]。由此得到的裂纹尖端应力为[7]

$$\sigma_{22}=\frac{\Re\{Kr^{i\varepsilon}\}}{\sqrt{2\pi r}},\quad \sigma_{12}=\frac{\Im\{Kr^{i\varepsilon}\}}{\sqrt{2\pi r}} \tag{4.2}$$

式中，σ_{22}为正应力；σ_{12}为剪切应力；r 为裂纹尖端的距离；ε 为双材料常数，其定义如下：

$$\varepsilon=\frac{1}{2\pi}\ln\left(\frac{1-\beta}{1+\beta}\right) \tag{4.3}$$

式中，β 是第二 Dundur 参数。ERR 是由下式的应力强度因子决定的：

$$G=\frac{1-\beta^2}{E_\Phi}(K_1{}^2+K_2{}^2) \tag{4.4}$$

式中，$E_\Phi^{-1}=0.5(\overline{E}_1^{-1}+\overline{E}_2^{-1})$。

实验已证明，界面韧性是裂纹尖端处加载方向的函数 $G_c(\psi)$。该函数的自变量是模式角 ψ[7,8]，模式角 ψ 定义为剪切力与法向拉力的比值，在裂纹尖端前参考距离为 ℓ 穿过界面进行传递，有

$$\psi=\arctan\left[\frac{\sigma_{12}(\ell,0)}{\sigma_{22}(\ell,0)}\right]=\arctan\left[\frac{\Im(K\ell^{i\varepsilon})}{\Re(K\ell^{i\varepsilon})}\right]=\arg(K\ell^{i\varepsilon}) \tag{4.5}$$

显然，在计算界面处的模式角时，需要选定参考长度值，因此在说明界面韧度值时，总是需要给定模式角。但是，由式（4.5）可得 $\psi_2=\psi_1+\varepsilon\ln(\ell_2/\ell_1)$，其中 ψ_i与 ℓ_i相对应，因此不同模式角对应的韧度值可以相互转化。

对线弹性材料进行有限元分析时，其 ERR 可通过所谓的 J 积分[5]进行求解。为了计算 J 积分的精确值，就需要确定由表达式 r^λ 所表示的奇点的值，其中 λ 是奇点的次数。对于均质材料，$\lambda=0.5$。Barsoum[9]已经证明采用所谓的“四分之一点单元”能准确地表示奇点。但是，Abdel-Wahab 和 De Roeck[10]也指出，除非有限

元分析的网格非常细密，否则这个单元只能求解 $\lambda = 0.5$ 时的奇点值。He 等人[11]也证明了这一点，他们认为采用有线元研究界面裂纹时，只有在网格非常细密的情况下，奇点的值才会收敛。

另外，也可采用其他方法来计算 G，比如虚拟裂纹扩展方法[12]和虚拟裂纹闭合方法[13,14]。为了计算应力强度因子以便确定相应的模式角，人们已发展了几种计算方法，如 Shih 和 Asaro[15]提出的相互作用积分方法，以及采用裂纹尖端开放位移的裂纹表面位移方法[16]。由于篇幅所限，本章不讨论这些方法。

因为界面韧性函数 $G(\psi)$ 是有限元模型的输入量，故应对其测量。在标准的测试中，比如双悬臂梁（Double Cantilever Beam，DCB）、三点弯曲（Three-Point Bending，TPB）、四点弯曲（Four-Point Bending，FPB）测试中，模态混合度可通过改变样品的维数来改变。很显然，不同模式角需要不同的样品。为了使用单一样品刻画全部模态混合度内的界面，Thijsse 等人[8]提出了一种混合模式的弯曲装置。因为典型半导体器件的尺寸非常小，故人们对 Reeder 和 Crews[17]提出的装置进行了修改，以将其用于精确测量微小载荷。修改后的装置如图 4.3 所示。

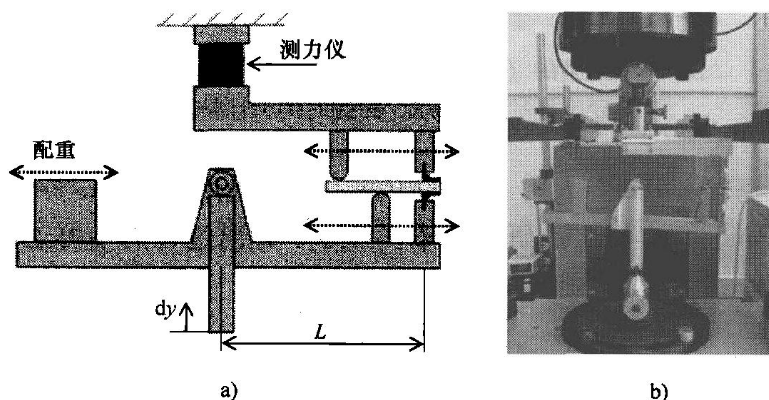


图 4.3　混合模式的弯曲实验装置
a）装置示意图　b）实际装置图

改变施加在横梁 L 的力的位置能控制其模态混合度，因而进一步求解界面韧性函数 $G(\psi)$。读者可从参考文献［8］获取更多信息。最近，Xiao 等人[18]提出了一种改进型混合模式弯曲装置。

4.3.2　内聚区单元

与断裂力学理论对比，内聚区建模是 Dugdale[19]和 Barenblatt[20]开创性思维的结果，这种建模方法不需要给定初始裂纹。而且，这种方法可以用来描述断裂的初始状态和生长过程。最后，因为它既可用于研究脆性失效的特性，又能用于研究韧性失效的特性，所以它是一种通用方法。

内聚区建模的基本思想是，在裂纹尖端附近将裂纹分为无应力区域和应力区

域，在应力区域加载所谓的内聚力，因而在裂纹尖端处就不存在无限大的应力。断裂被视作一个渐进的过程，在此过程中材料的失效发生在裂纹尖端的扩展区或内聚区，但是内聚力会阻碍断裂的发生[21]。在有限元分析中，内聚区的单元通常是放置在连续单元之间，因此当考虑界面脱层问题时，这种方法非常具有吸引力[21,22]。

内聚力可以通过所谓的“牵引力分离力定律”来计算，该定律描述了界面处分离力矢量 $\boldsymbol{\delta}$ 与牵引力矢量 $\boldsymbol{t}$ 之间的关系（见图4.4）。

图4.4 典型的（指数型）牵引力分离力定律，当前的硬度描述了加载时/卸载时的弹性特性

因此，依据 Van Hal 等人[23]提出的方法，我们采用了 Smith-Ferrante 模型，且根据 Ortiz 和 Pandolfi[21]提出的研究框架，考虑了分离过程的不可逆性，得到的牵引力分离力定律如下：

$$t = t_{max}\frac{\delta}{\delta_c}\exp\left(1 - \frac{\delta}{\delta_c}\right) \tag{4.6}$$

式中，t 为等效牵引力；δ_c为最大牵引力 t_{max}对应的有效位移；δ 为有效分离力，其定义如下：

$$\delta = \sqrt{\langle\delta_n\rangle^2 + \beta^2\delta_s^2} \tag{4.7}$$

式中，本构参数 β 定义为临界剪切力与临界正牵引力的比值。式（4.7）中的尖括号的定义是 $\langle x\rangle = 0.5(x + |x|)$，只有正的法向分离力才会影响有效分离力。有效分离力的功如下[21]：

$$G_c = \int_0^\infty t\mathrm{d}\delta \tag{4.8}$$

商业的非线性有限元软件 MSC. Marc 已经将内聚区单元作为用户单元投入应用。读者可以参阅参考文献［23，24］来获得更多的细节。

有些论文强调，为了利用内聚区单元得到更有意义的结果，应该通过有限元离散化来精确刻画裂纹扩展过程区的尺寸[4,25]。在参考文献［25］中，作者主张在过程区域中采用 10 个单元。但是在处理界面的脆断行为时，比如在典型的半导体

应用中，需要在 2D 和 3D 应用中建立网格，这就严重限制了内聚区单元方法的应用。另外，界面的脆性和脱层的局域性可能会联合导致一些极限点（比如软化失稳或回折失稳）。但是，Van Hal 等人[24]证明，当使用传统的弧长控制方法，比如圆柱方法[26]，小局部区域（比如说界面）将不可避免地产生极限点；而应用局部弧长控制方法，则能有效而精确地跳过这些极限点[24]。

本研究对集成电路的后端结构建立了一个二维模型，该模型利用内聚力单元（并采用合适的界面韧度值）描述了后端结构内所有的界面，如图 4.5a 所示。图 4.5b 所示为力与位移的关系曲线，该曲线说明了集成电路的后端结构存在严重的回折失稳现象。而图 4.6 所示为一些典型的变形阶段（1，2，3）。

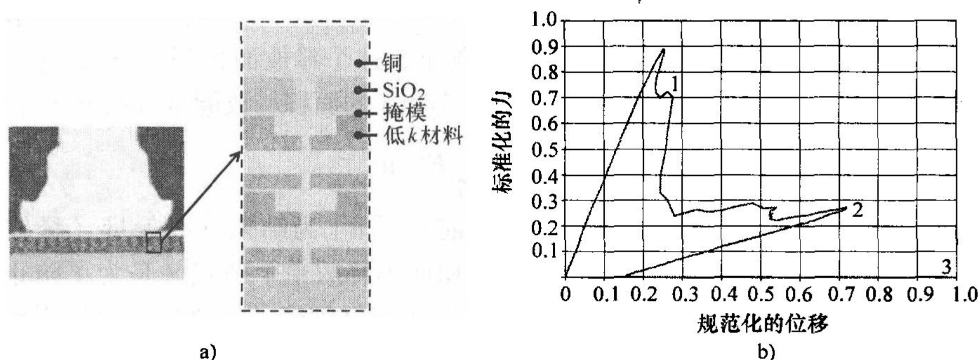


图 4.5　二维 IC 后端模型，包括粘着区域

a）后端结构的横截面和相应的模型（放大图）　b）力和位移的关系曲线，可以看到好几个极限点

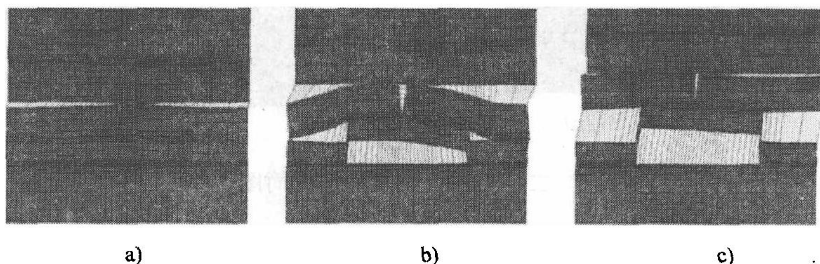


图 4.6　后端结构脱层过程各阶段后端模型的局部区域放大图

a）对应图 4.5b 所示曲线的极点 1　b）对应图 4.5b 所示曲线的极点 2

c）对应图 4.5b 所示曲线的极点 3

局部弧长控制方法应用前景广阔，因此研究人员正在把这种方法扩展到三维领域，以便能用该方法来研究实际的几何构型。

4.3.3　面积释放能量标准

上面已经讨论了基于断裂力学和内聚区单元的方法。对于基于断裂力学的建模方法，其缺点是它需要预先定义给定尺寸和位置的裂纹；对于基于内聚区单元的建

模方法，由于当前的局部弧长控制方法只在二维情形下具有鲁棒性，所以还不可能把内聚区模型用来研究真实的三维结构。

为了对复杂的三维结构（比如后端结构）进行分析、排序和优化，作为上述两种方法的替代方法，人们开发出了一种基于能量的方法，即面积释放能量（Area Release Energy，ARE）法[27,28]。与本章已讨论的其他方法相比，面积释放能量方法有如下优势：①能对复杂三维结构进行损害敏感度分析，且通过该方法能瞬间查看这些结构中的关键区域；②它不需要像传统断裂力学方法那样假定在特定位置存在特定大小的缺陷。

为了更好地解释该方法，图 4.7 给出了其二维简图。对于界面上每个节点 i，如果其他节点与节点 i 之间的距离小于 l，则该节点会被释放。以节点 i 为中心的长为 $2l$ 的边界上的 n 个节点都会被释放。在三维情况下，这个释放面积等于 πl^2，对应于一个圆形面积（即一个硬币形状的裂纹）。每个节点 i 的面积释放能量可用下式计算：

$$G_i^{\text{ARE}} = \frac{1}{2A_i}\sum_{j=1}^{n} \boldsymbol{F}_j^T [\boldsymbol{u}]_j \tag{4.9}$$

式中，$\boldsymbol{F}_j$为作用在节点 i 上的力矢量（释放前）；$[\boldsymbol{u}]_j$为结果分离矢量（释放后）；A_i为被释放的表面。释放一个预先定义的面积而不释放单个节点，是为了防止在非均匀网格中能量的释放值与网格相关联。所以，依靠细密的网格划分可以得到能量值的收敛结果，见参考文献［28］。

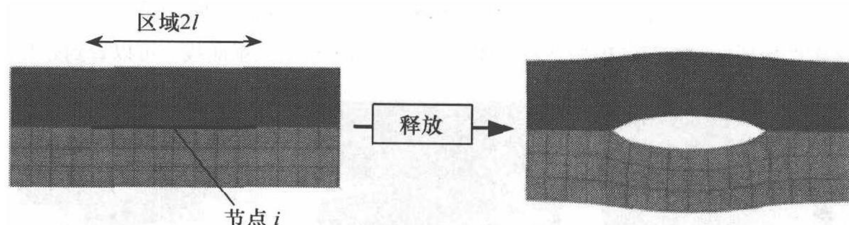


图 4.7 二维面积释放能量法的简图[27,28]

从式（4.9）可知，节点的 ARE 与 ERR 之间无对应关系，后者定义为裂纹长度从 a 变化到 $a + \mathrm{d}a$ 时所释放的能量。鉴于这个原因，可采用面积释放能量方法来精确计算能量释放速率，而同时保留面积释放能量方法固有的优点。参考文献［29］中给出了初步的结果。

现在已出现了另外一种数值方法，该方法本质上能在不重新划分网格的情况下，对任何的非连续现象（比如裂纹或者材料的界面）建模。该方法的基础是单位分解原则，且被称为 X-FEM[30]。具体而言，对于裂纹扩展过程的分析，裂纹不连续性和裂纹尖端场的奇异性都内嵌在相应的单元公式里。

4.3.4 J 积分的应用：暴露衬垫封装中的脱层引起的问题

因为暴露衬垫封装具有卓越的热学和电学性能，所以人们在 20 世纪 80 年代后

期把它应用在电子封装领域。这种封装结构是指将芯片贴到暴露的衬垫上，然后用环氧模塑料塑封。图4.8所示为暴露衬底封装的两个例子，鸥翅型暴露衬垫封装和方形扁平无引脚（Quad Flat No-lead，QFN）封装。暴露衬垫能提高热性能，所以能增加封装中消耗功率的最大值。在大多数应用中，暴露衬垫可以用作电的接地线，此时只需要将所谓的倒装粘合漆包线从芯片贴到暴露衬垫上就可以了。

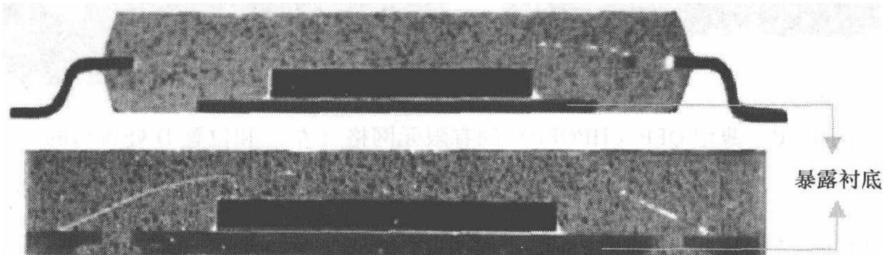


图4.8　暴露衬底封装的鸥翅型引线封装（上）和QFN封装（下）

尽管暴露衬垫封装具有这些优点，但是在这类器件的鉴定和测试过程中，出现了很多由脱层引起的可靠性问题，比如芯片翘曲（见图4.2）。这些可靠性问题来源于不同材料特性的不匹配、湿胀性、蒸气压导致的膨胀及因吸收湿气而导致的界面强度减弱等。其中，湿气吸收过程可以用数值模型加以分析，以便来预测湿气扩散、变形、应力和界面的加载过程。这些均是工艺、温度和湿气载荷的函数[31,32]。从实验的角度看，可以采用四点弯曲试验来确定模塑料和引线框架之间的界面断裂韧度。我们发现在20℃的干燥环境下，模态混合度为38℃时，模塑料和引线框架之间的粘着强度接近6J/m^2[33]。

为了预测脱层的扩展过程，可采用J积分方法来计算特定界面处的能量释放速率。它是封装内不同界面处的湿热应力载荷的函数（见图4.9）。

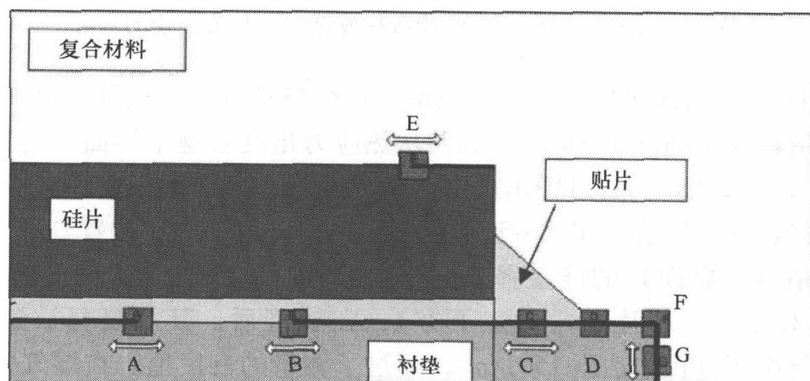


图4.9　在位置A~G处，计算J积分

图4.10所示为带有典型裂纹尖端网格的全参数化的二维有限元模型。通过网格敏感性分析，可以得到最终采用的网格大小。

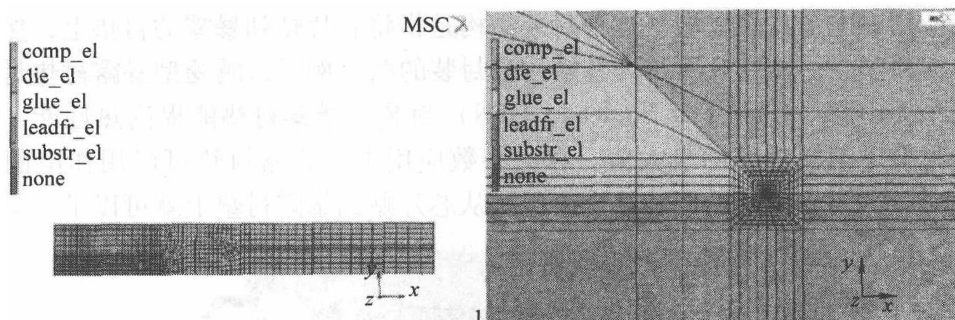


图 4.10　薄型 QFP（HPQFP）的有限元网格（左）和位置 D 处典型的裂纹尖端的网格（右）

图 4.11 所示为不同位置处的 J 积分值，它是载荷条件的函数。图中，0% 对应的是衬垫侧面的起始点，20% 对应的是衬垫的角点，40% 对应的是芯片贴装圆角处的点，60% 对应的是芯片正下方的点，100% 对应的是对称线上的点。

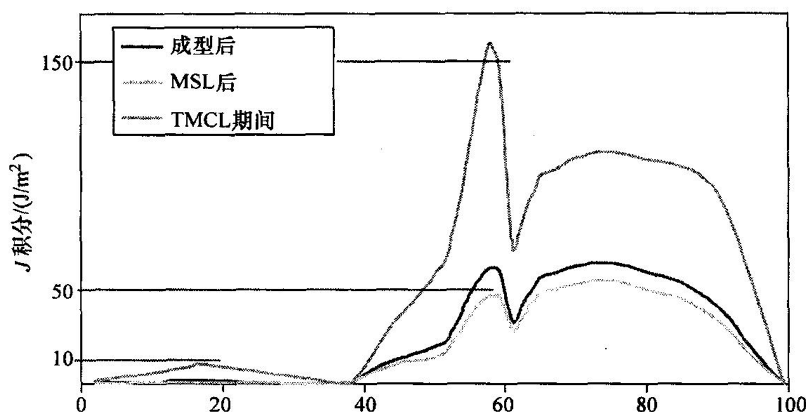


图 4.11　不同工艺条件下的能量释放速率，其为位置的函数

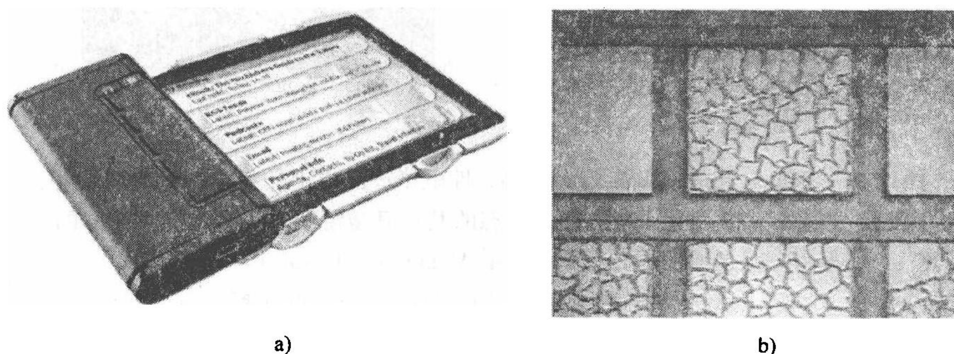
从图 4.11 所示曲线可以得出如下结论：在衬垫侧面上（位置 G 和 F），在处理过程中其能量释放速率低于 $5\mathrm{J/m^2}$，表明从热应力角度看这个界面不会失效。在热循环过程（Thermal Cycling，TMCL）中，这个界面的能量释放速率增大到 $10\mathrm{J/m^2}$，而且越来越接近其韧度值。在从成型温度开始的冷却过程中，位置 B 和 C（即芯片与引线框架粘接的界面）的能量释放速率急剧增大，并且看起来会超过测量值。尤其是位置 C（位于芯片圆角的正下方），在成型后，其能量释放速率增大到 $50\mathrm{J/m^2}$；在热循环过程中达到 $150\mathrm{J/m^2}$，超过了测量的韧度值。在湿气敏感度级别（Moisture Sensitivity Level，MSL）测试中，衬垫由于吸收了湿气而膨胀，其能量释放速率减小。因为一旦发生膨胀，衬垫会靠近界面，其能量释放速率的数值会减小。湿气的效应仅仅是使得界面的韧度降低 20% ~40%。这个结果表明在芯片贴合处边界上会发生脱层，而且脱层倾向于朝 B 点扩展，直到达到 B 点，但不会到

达 A 点。

上述研究结果表明，当芯片衬垫脱层了，裂纹就很可能在芯片下面生长，继而发生芯片翘曲。这种芯片翘曲和其他失效模式的互相作用，比如焊球的分离，并不是非常显著。因此，要对固化模塑料和/或芯片贴合材料进行恰当的硬化处理，来确保暴露衬垫型器件在各种工艺条件下均具有足够的界面韧度，这对防止脱层至关重要。

4.3.5 粘着区域应用：翘曲导致的柔性电子脱层

图 4.12a 所示为柔性电子器件经常遇到的一种失效形式，即由于薄膜（比如 ITO 或 SiN_x）和另外一个功能性层或衬底（如 BCB、PI）之间出现了翘曲导致的脱层，如参考文献［34］所述的一样（见图 4.12b）。在薄膜和衬底之间附着不良的初始区域中，压缩应力会导致薄膜屈曲。进一步地，翘曲产生的载荷会导致脱层区域开始扩展。这种失效的原因是屈曲和界面脱层的耦合作用[7]。在过去的 20 年里，人们对固体薄膜的失效特性进行了大量研究工作，具体例子请参阅参考文献［7，35-37］。



a) b)

图 4.12 自聚合物柔性显示器和采用像素观察到的翘曲引起的脱层

a）自聚合物柔性显示器（http：//www. polymervision. com 授权）

b）采用像素观察到的翘曲引起的脱层[34]（已授权）

柔性样品的典型尺寸：薄膜厚度在 100～800nm 范围内，而衬底的厚度在 100～500μm。为了实现全功能的柔性显示器（事实上，这是欧盟项目 Flexidis 的目标[38]），我们应该了解和避免这些形式的失效。为此，人们发明了界面表征法和数值工具。

因为使用的材料都很薄，所以不能采用现有的标准实验方法（如剥离测试）来研究其失效模式。因此，Bouten[34] 和 Abdallah 等人[35] 设计了一套两点弯曲装置，如图 4.13a 所示。结果表明，可把翘曲的形态当作给定应变的函数进行研究，如图 4.13b、c 所示。通过增加曲率，样品的压缩应变也随之增加，在某些情况下弯曲的形态会由“直线”转变成“电话线”形态。

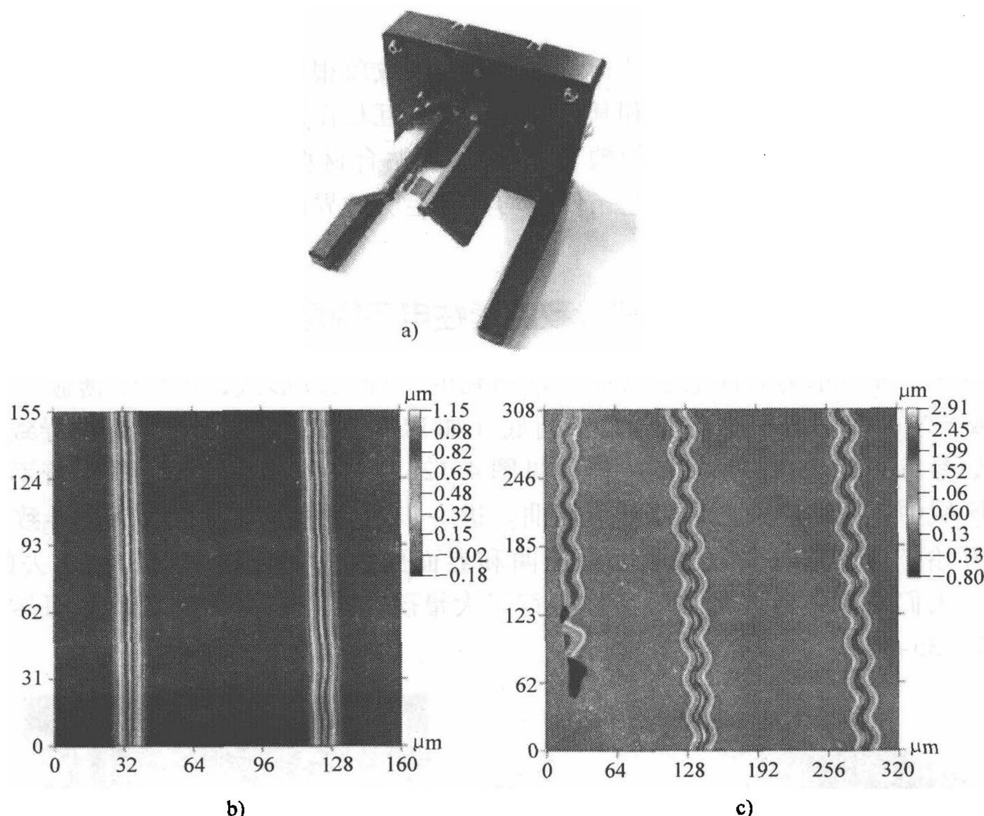


图 4.13 Bouten 和 Abdallah 等人针对柔性电子产品提出的力学两点弯曲装置，以及“直线”和“电话线”翘曲形态的共焦显微镜图像（从图 b 到图 c 的弯曲应变是增加的）（图片由 A. Abdallah 和 C. van Rekum 提供）

a）力学两点弯曲装置 b）“直线” c）“电话线”

基于 Hutchinson 和 Suo[7] 提出的模型，可采用近似的解析解来估算界面强度值。但是，这些分析模型内含的假设（例如层的数量和弹性材料的性质）限制了它们的适用范围。因此，人们已经提出了不受这些限制的数值模型[39]。图 4.14 所示为一个二维两层系统。事实上，这个模型是多层系统中压缩区域的一个局部模型。这个模型采用上述提到的内聚区单元来对界面失效的初始和扩展过程进行建模。为了触发翘曲，在这个模型中插入了一个初始几何缺陷。为了验证这个数值模型，参考文献［39］模拟了一个基准问题，结果发现这个数值模型精确地捕捉了翘曲导致的脱层行为。

通过比较计算翘曲几何形状与翘曲高度（w）和宽度（$2b$）的实验测量值，这种模型将被用来评估薄膜层中分离和残余应变的界面行为。正如上面所述，本实验所用的装置是图 4.13a 所示的两点弯曲测试装置。目前，只能在样品校直后测量其翘曲的几何特性，而不能在加载中或加载后对样品进行翘曲几何的精确测量。因此，在模拟过程中应考虑之前经过对材料的影响，因为这些决定了样品在加载和卸

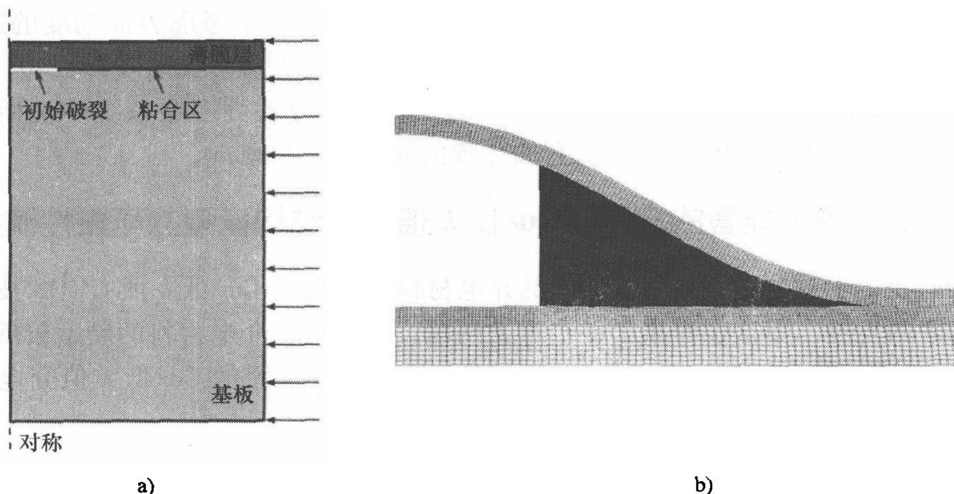


图4.14 二维两层系统的模型及形变（这个云图表明粘着区域元素的损害值：对应一个裂纹的损害值为1.00）
a）二维翘曲脱层模型 b）包括脱层区域的放大的变形几何

载时的表现，可分别参阅参考文献［36，21］来对衬底的塑性和内聚区的不可逆性进行建模。更要注意的是，整个模拟过程均假定薄膜层发生弹性变形。

图4.15给出了在 $t_{max}=100\text{MPa}$ 时加载状态和校直后薄膜的翘曲几何形状，以便说明加载和后续校直对薄膜翘曲的影响。可以观察到，校直的结果是翘曲高度显著减小；而且因为脱层区域前端塑性区的大小由衬底、ITO层和内聚区等决定，产生的最大牵引力 t_{max} 也会在一定情况下影响结果；并且最大牵引力 t_{max} 越大，通过内聚区和小翘曲宽度而传播的应力更大，导致衬底中的塑性应变值也相应增大。对于 $t_{max}=100\text{MPa}$，最大的塑性应变是7.5%；而对于 $t_{max}=200\text{MPa}$，最大的塑性应变是32%。



图4.15 加载状态和校直状态下的翘曲几何

经实验测得，该翘曲的宽度 $2b=3.3\mu\text{m}$、高度 $w=0.14\mu\text{m}$。同数值模拟的结果相比，分离力所做的功和总的压缩应变值分别为 $G=37\text{J/m}^2$ 和1.82%（对应 $t_{max}=100\text{MPa}$）。上述结果都是在初始缺陷长度为 $2b_0=2\mu\text{m}$ 的情况下得到的。所以考虑到材料的历史依赖性及其加载校直条件，该实验-数值方法能用来分析分离薄膜结构的界面所需要的功。

接下来的工作集中在下列方向：

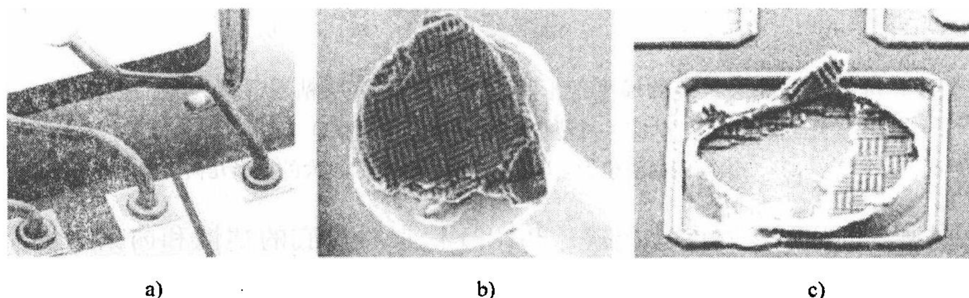
1）解释从“直线”到“电话线”翘曲的转变现象，Abdallah等人[35]（见图4.13）已经对此作了相关的报告。为了实现这个设想，与Jensen和Sheinman[40]相

似，需要发展数值模型，从基于模式角和压缩应力的角度来考虑界面韧度的影响。此外，增加的压缩应力也被推断为转变的主要驱动力（如参考文献［35，40］）。

2）延续 Hutchinson[41]和 Moo 等人[42]的工作，研究柔性多层系统中初始缺陷的几何特征（比如形状和尺寸）对翘曲导致的脱层行为的影响。

4.3.6 面积释放能量的应用：Cu/低 k 值后端结构模型的可靠性模拟

人们在电子封装中引入了低 k 值的介电材料以便促进 Cu/低 k 值 CMOS 技术当前和未来的发展，而这也带来了一个重大问题，因为这种介电材料的硬度较低且界面粘附性较弱[43]。目前，广泛使用导线拉力条件测试来评估 Cu/低 k 值介电材料结合衬垫的结构完整性[27]，如图 4.16 所示。



a)　　b)　　c)

图 4.16　评估 Cu/低 k 值介电材料结合衬垫结构完整性导线拉力条件测试及脱层实例
a）导线拉力测试　b）、c）衬垫连接脱层的实例

为了研究在键合区连接下方不同后端设计的影响，人们提出了一种包含面积释放能（ARE）标准的多尺度数值框架[27,28]——导线拉力模型，如图 4.17 所示。它包括带铝层结合衬垫、钝化层、后端结构、球形连接和直径为 25μm 的金线。通过在（x-z）平面内与 z 轴呈 20°夹角方向上，施加一个大小为 3gf（$1\text{gf}=9.80665\times10^{-3}\text{N}$）的力来实现导线拉力评定测试的建模。这个力也是这种球型连接的典型条件载荷。图 4.18 所示为几个结合衬垫的可视化模型，其中的单位单元是按照 CMOS090 设计规则手册来设计的。

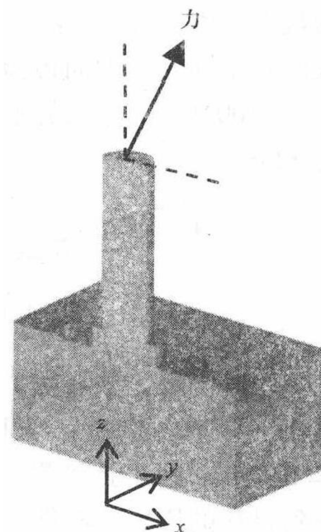


图 4.17　对称导线拉力模型

大多数临界结构和临界界面都会通过产生的最大面积释放能量来鉴别。对于这些不同结构所对应的最大 ARE 值（规范化的）分别是，结构 A 为 0.86，结构 B 为 0.80，结构 C 为 1.00。由此可见，三种结构中结构 C 最差，并且已经被实验所证实。对于这种结构，图 4.19a 给出了最大规范化面积释放能量值，

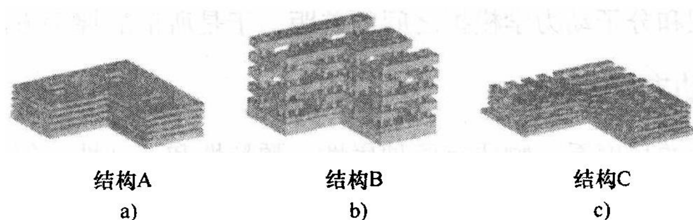


图 4.18　局部后端结构（硬壳，上面的金属层没有显示出来，切去了 1/4 的结构）

而图 4.19b 给出了最大规范化剥离应力值。根据面积释放能量值可知，第四个界面是临界界面，但从剥离应力的角度来看，所有界面的值都在脱层结构的正常值之内，没有显著的差异。实验 FIB/SEM 观察到的结果证实了界面 4 是临界面，脱层是从这个面开始的。从这些结果中看出，与基于应力的值对比，面积释放能量标准可以用来确定最临界后端结构（结构 C）和最敏感的界面（第四个界面）。

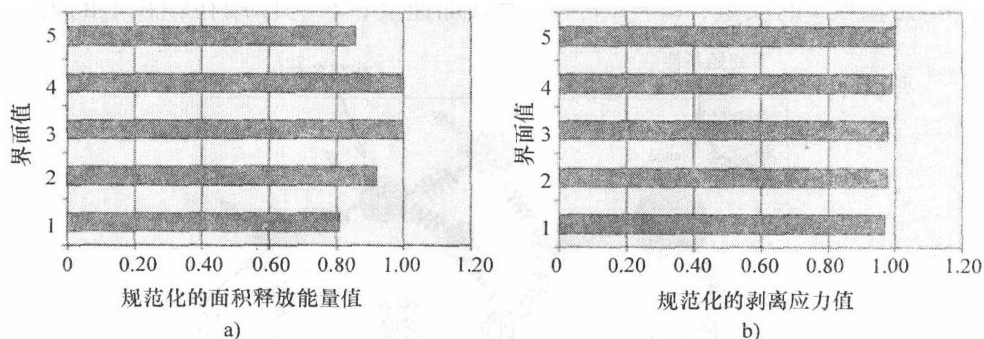


图 4.19　结构 C 的界面值
a）最大规范化面积释放能量值　b）最大规范化剥离应力值

在研究中，非常关键的一点是要认识到这些失效灵敏度分析对于 J 积分方法和内聚区模型并不可行。但是，在参考文献［29］中作者提出，在大多数临界面上采用局部内聚区模型，同时利用面积释放能量方法来识别，可以真正地分析脱层传播。

4.4　纳米尺度建模技巧

随着电子器件的几何尺寸从毫米降低到纳米，连续介质力学已经达到了原子级的极限。从物理的角度看，界面强度可以由物理连接、化学键和力学联锁来定义。基于统计力学的分子动力学方法，可以对互相作用的原子随时间的演化过程进行建模，其未来应用前景非常广阔。但是，计算机模拟所需 CPU 的计算时间过长，限制了分子动力学模拟在 100nm 水平的实用性。因此，仍然需要新的连续模型来弥

补现在连续模型和分子动力学模拟之间的差距，于是所谓的握手方法就应运而生。

4.4.1 分子动力学基础

从量子力学的角度看，物质有两种属性：颗粒性和波动性。但是，当系统的几何尺寸足够大时，单个元件的波动性并不明显，系统也就可以明确地确定。当忽略元件的波动性，或者通过势函数间接地考虑元件的波动性时，分子动力学方法就能高效地对分子系统进行模拟。分子动力学已在有机化学中广泛使用，它提供了一个框架来解决多颗粒问题[44]。分子动力学方法假设原子是刚性颗粒，其运动和颗粒之间的互相作用可以分别用坐标变量和势函数（或力场）来描述。图 4.20 给出了分子动力学的一种典型力学模型。

分子动力学的基本思想是，对于由 N 个颗粒构成的系统中每个颗粒 i，依据牛顿运动第二定律有

$$\boldsymbol{F}_i = m_i \boldsymbol{a}_i \tag{4.10}$$

式中，m_i为颗粒 i 的质量；$\boldsymbol{a}_i = \mathrm{d}^2\boldsymbol{r}_i/\mathrm{d}t^2$ 为其加速度；$\boldsymbol{F}_i$为作用在颗粒上的力。

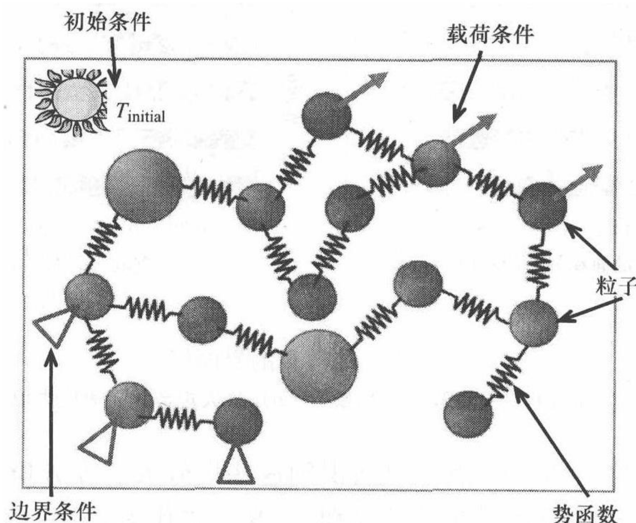


图 4.20 分子动力学的力学模型

因此，分子动力学是一个确定性的方法：给定颗粒系统的一组初始位置和速度，就可以确定颗粒系统在后续时间内的演化过程。式（4.10）中颗粒间的相互作用力可以通过势函数或者力场来定义，有

$$\boldsymbol{F}_i = -\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_i} U(\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_N) \tag{4.11}$$

式中，U 为势函数；$\boldsymbol{r}_k$ 为原子的坐标，$k = 1, \cdots, N$。势函数可大致分如下几类：①对势函数；②经验多体势函数；③量子力学势函数。双体势函数，比如 Lennard-Jones 势函数 $U(r) = 4\varepsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$（$\varepsilon$ 为最小能量对应的位置，σ 为能量

等于 0 时的距离[45]）和 Morse 势函数 $U(r)=D\{\exp[-\alpha(r-r_0)]-1\}^2$（$r_0$为平衡距离；$\alpha$ 为弹性模量；D 为粘附能[46]）。Morse 势函数多用来进行对计算效率要求较高的大型模拟。图 4.21 所示为一种典型的双体势函数。当双体系统的距离超过平衡距离（由 r_0表示）时，根据库仑定律，引力能起主要作用。也就是说，随着距离逐渐增加，引力能逐渐减小，且当距离达到无限远的时候，引力能减小为 0。相反地，当双体系统的距离减小时，引力能又变小，根据 Pauli（泡利）排斥定律，斥力能增加。当距离接近 0 时，斥力能将无穷大。

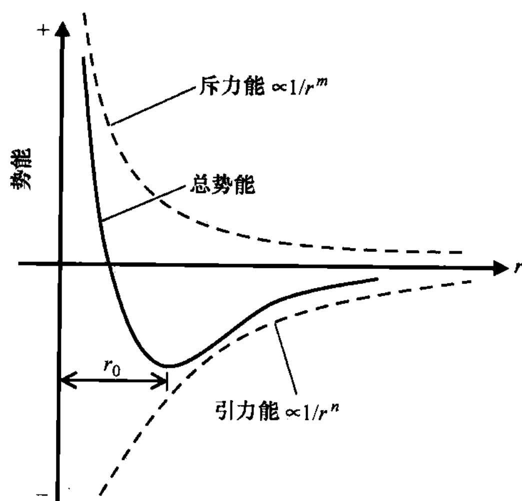


图 4.21　双体势函数

对于多体系统而言，多体间的相互作用十分重要，常用的势函数有 Stillinger-Weber 势函数[47]、Tersoff 势函数[48]和 Brenner 势函数。这些势函数都是参数化的经验公式，它们含有的参数或者是通过对实验测量结果拟合得到，或者是通过对量子力学计算结果拟合得到。但是，当多体体统的坐标值和键合关系较大地偏离参数化的坐标值和键合关系时，这些势函数就会超出其适用范围，并导致产生不可靠的结果。正因为如此，人们加快了研究步伐，以便直接依据量子力学定律推导出原子间的相互作用。

式（4.10）表示的是特定时刻 t 时的系统状态。为了理解颗粒间的相互作用和力学响应，需要考虑时间积分。其中最常用的是基于有限差分方法的时间积分算法。分子动力学中两个主要的积分方法是蛙跳法和预估-校正方法[49,50]。积分的时间步长必须小到可以捕捉到系统中振动模式的动力学特性，其振动模式的频率在 10^{13}/s 量级。分子动力学描述的每个颗粒都有三个自由度，这些颗粒可以是固定颗粒也可以是自由颗粒。对于有十几亿个颗粒的系统，常采用周期性边界条件（Periodic Boundary Conditions，PBC）[44]来减小计算量。

分子动力学模拟的初始条件包括定义系统中颗粒的初始坐标和速度，坐标可以通过实验或第一原理计算方法从计量化学得到，初始速度可由温度确定。根据均分公式 $K=1.5Nk_BT$（N 为系统的颗粒数，k_B是玻耳兹曼常数），可知温度与动能直接相关。系统中每个颗粒的总动能遵循均分公式。而且，如果系统是静止的，质心的速度等于给定的系统速度或者为零。

原则上，分子动力学的理论基础是经典力学，分子动力学只是通过经典力学来描述原子间的相互作用。通常在忽略颗粒波动性或者间接考虑了颗粒波动性时，就能应用分子动力学。德布罗意热波长（De Broglie Thermal Wavelength）可用来验证

系统应用这个经典假设的可信度，其中波长计算公式为

$$\Lambda = \sqrt{\frac{2\pi h^2}{M k_B T}} \tag{4.12}$$

式中，M 为原子质量；h 为普朗克常数。如果 Λ 远小于 a（a 为系统中靠地最近的两个颗粒之间的距离），就说明满足经典方法的假设。然而，对于非常轻的系统（比如 H_2、He、Li）或者温度足够低的系统，这个标准就不再满足了，因此量子效应就变得很重要而不能被忽略。因此，分子动力学不适合来模拟这些系统。

4.4.2 纳米界面粘附力

考虑一个带有一个界面并受一组外部载荷作用的系统，假设通过实验观察到这个界面失效了，因此按照系统总能量守恒定律，外部载荷所做的功就等于材料形变势能、热能与界面上的表面能（固有的粘附能）之和[4]。界面的固有粘附能可能来自三个方面：化学相互作用、物理相互租用和力学联锁。

（1）化学相互作用

界面之间的化学相互作用通常指共价键、离子键或者金属键。这些键的相互作用相对较强，被称为主要的化学键。盐类中的离子键主要是由于电子迁移形成的，而共价键是由共用电子形成的。在金属中，原子中的价电子会在原子周围形成电子海（也称为电子胶），而原子会“沉入”海里面。但是在电子或封装中的层合结构中，除了合金系统，界面处最常见的化学相互作用是共价键。这些化学相互作用的尺度接近 0.2～1.0nm。例如考虑 SiO_2 和 SiOC（H）薄膜（低 k 值材料）的界面：在 O_2 环境中、200～400℃的温度下，通过等离子体加强化学气相沉积方法，利用前驱体正硅酸乙酯（Tetra-Ethyl-Ortho-Silicate，TEOS）（即 R-Si-R，其中 R 代表-O-CH_2-CH_3）在 SiOC(H) 薄膜上沉淀一层 SiO_2。由于加工过程中温度足够高而且应用了等离子体，SiOC(H) 表面的甲基（CH_3）会蒸发而且被氧原子取代，结果在界面处形成了硅-氧化学键。因此，SiOC(H)-SiCN 和 SiO_2-SiOC(H) 的界面强度大于 Ta/TaN-SiOC(H) 的界面强度[51]。

（2）物理相互作用

物理相互作用常常指界面之间的弱键作用，比如库仑力或者范德华力。尽管物理相互作用比任何一种化学相互作用都要小很多，但是它能在大多数界面处形成，而化学相互作用的形成则需要某些特定的化学条件。物理相互作用的尺度接近 5～10nm。而且，考虑一个含有聚合物界面的系统，当两个聚合物链有足够的能量并运动穿过界面时，这两个链会相互缠绕，从而增加了界面强度。

（3）力学联锁

在宏观尺度，可以应用力学联锁来增加界面粗糙度和粘附强度（如对金属进行界面处理）。界面粗糙度的形式和分布都可以通过工艺和材料来控制[52]。严格来讲，力学联锁不属于材料的固有粘附机制。

为了解释分子动力学方法中的势函数，下面分别描述其三种应用。

4.4.3　应用一：预测硅和无定形纳米材料的性能

众所周知，纳米结构的力学特性与大块结构的力学特性很不一样[53]。但是，由于纳米实验技术和方法的限制，很难直接测量纳米结构的力学特性。作为另一种获得纳米结构力学特性的手段，分子动力学方法常用来描述纳米材料的物理响应，而这里用它来预测机械刚度。

采用附加了能量最小化程序模块的分子动力学方法来对纳米尺度样品进行模拟。根据弹性理论中的小变形假设[54]，纳米材料的纵向延伸率应该小于1.0%。而且，依据圣维南（st. Venant）定律可知，需要一个纵横比较高的模型来防止边界效应，如图4.22所示。载荷和边界条件都在纵向加载。

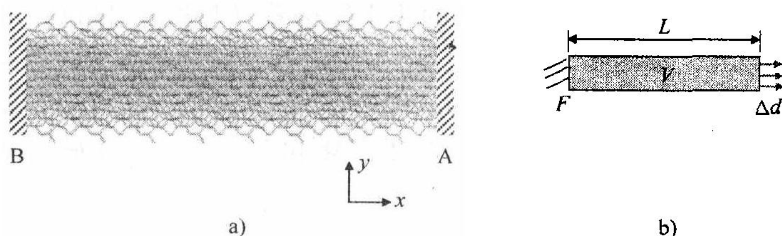


图4.22　硅棒模型及其载荷、边界条件的说明
a）模型　b）载荷、边界条件

固定端的作用力 $\boldsymbol{F}_i$（i 代表第 i 个子步）可以由总能量梯度得到

$$\nabla U^i_{\text{fixed end}} = F^i_x\boldsymbol{i} + F^i_y\boldsymbol{j} + F^i_z\boldsymbol{k} = \boldsymbol{F}_i \tag{4.13}$$

式中，$\boldsymbol{i}$、$\boldsymbol{j}$ 和 $\boldsymbol{k}$ 代表三个正交矢量。

按照线弹性理论（Linear elasticity theory）[54]，一维棒的力学变形可以写为 $\Delta d = FL/EA$。其中，F、E、L 和 A 分别代表外部力、杨氏模量、长度和样品的横截面积。因而，可以得到杨氏模量为

$$E = \frac{\Delta F^{ij} L_0}{\Delta d^{ij} A_{\text{avg}}}, \qquad A_{\text{avg}} = V_0/L_0 \tag{4.14}$$

式中，$\Delta F^{ij} = F^j - F^i$，$j > i$；$\Delta d^{ij} = d^j - d^i$，$j > i$；$V_0$ 和 L_0 分别是初始体积和初始长度。

这个方法已经用来计算硅分子的性质，这个模型含有2688个硅原子，体积为 58.3nm^3。杨氏模量的计算值为130GPa，密度可以根据原子质量和分子体积的比值来求解，为 2.5g/cm^3。

对于无定型材料或多孔材料，当分子的化学结构生成以后，也可以使用上述方法。目前，有一些方法可以用来预测化学结构；其中一种方法是模拟无定型材料的整个制备过程；另一种方法是依据所测的化学信息生成一个类似的结构，这个方法

有如下几个步骤：

1）假设材料由几种结构单元组成。

2）通过实验方法（如核磁共振）得到每种结构单元之间的比例。

3）按照实验得到的分布比例把结构单元放置到预先定义的框架中。

4）采用几何优化方法来优化无定形分子的拓扑结构，进而得到无定形分子的近似模型。

采用上述方法能获得无定型材料 SiOC(H) 的近似模型。随着先进集成电路的特征尺寸持续减小，半导体工业正努力在技术上最小化信号传播过程的固有时间迟延，这一时间延迟可通过阻容延时来量化。对集成电路布线性能要求的提高，推动了铜线取代铝线，同时也促使人们开发出一种低介电常数材料来代替 SiO_2 薄膜[4,55]。SiOC(H)，也被称为黑钻石，由于其加工过程与现有的 IC 制造过程非常兼容而备受工业界的青睐。从黑钻石的化学结构看（见图 4.23a），可以确定黑钻石的四种结构单元，如图 4.23b 所示。由于黑钻石是通过修改 SiO_2 得来的，因此这个框架只是假设。空穴的尺寸与一个结构单元类似，这已经由实验所证实。根据核磁共振的结果[55]可知，基本结构 Q、T、D、M 和空穴在二氧化硅框架中分别按照 20%、50%、18%、2% 和 10% 的比率分布。

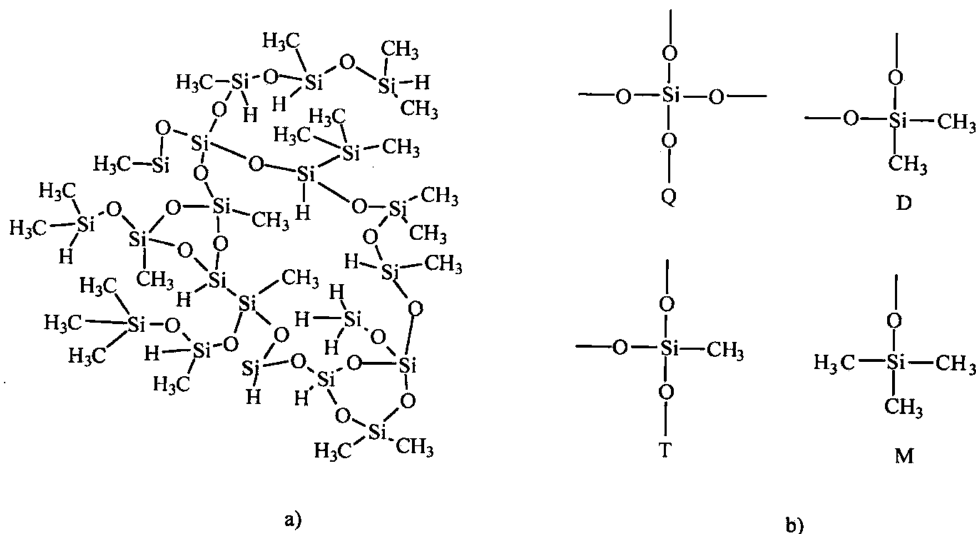


图 4.23 黑钻石 SiOC（H）的化学结构和结构单元

a）化学结构 b）Q、D、T 和 M 结构单元

据此，可以得到黑钻石的分子拓扑结构，如图 4.24a 所示。因此，在对其进行几何优化之后，获得了无定形黑钻石的一个近似立体化学结构（即理想拓扑结构），如图 4.24b 所示。图 4.24c 给出了用分子动力学计算得到的、每个结构单元在黑钻石的整个杨氏模量上的敏感性。

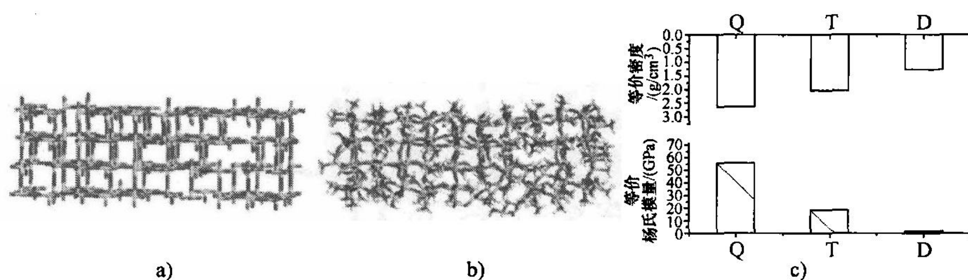


图 4.24 黑钻石 SiOC（H）的模型

a）黑钻石的拓扑结构 b）理想拓扑结构 c）Q、T、D 结构单元和空穴的敏感性计算值

4.4.4 应用二：采用 MD 方法来模拟二氧化硅基底上的有机低聚物

考虑两种不同的界面：一种是二氧化硅基底与其上的无机分子所形成的界面，另一种是二氧化硅基底与其上的有机分子所形成的界面。图 4.25 给出了通过 MD 方法对这两种界面的粘附性进行模拟的示意图及结果[56,57]。该模拟表明，与有机分子相比，无机分子与二氧化硅基底间粘附能的最大值较大，但是无机分子粘附能的衰减速度更快。

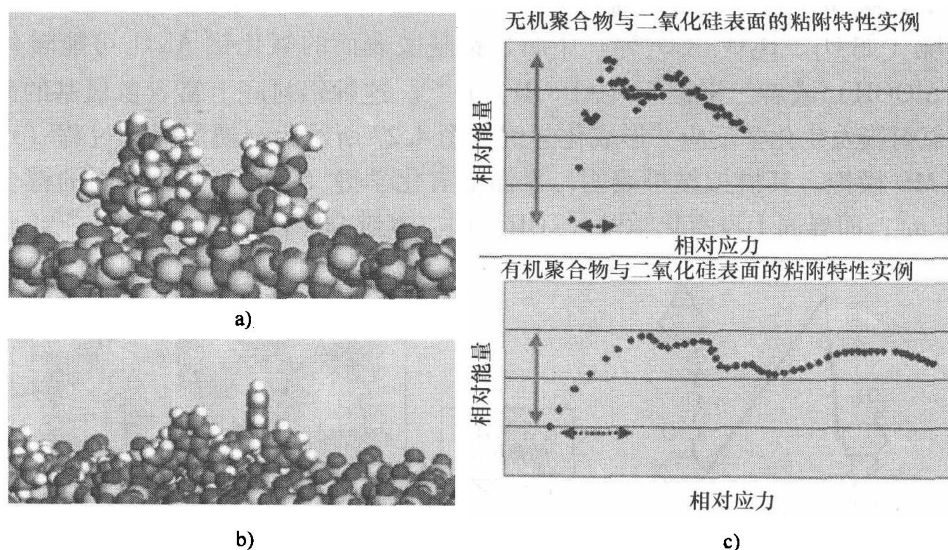


图 4.25 无机聚合物和有机聚合物分别与二氧化硅表面的粘附特性[57]

a）无机聚合物分子与二氧化硅的界面 b）有机聚合物分子与二氧化硅的界面

c）有机聚合物分子和无机聚合物分子与二氧化硅表面的粘附能

图 4.26 给出了采用 MD 方法对无定形二氧化硅和黑钻石间的界面进行的模拟结果。该模拟的结果表明，界面脱层并非总会导致界面处共价键的断裂，相反界面脱层本身可有多种裂纹扩散路径。

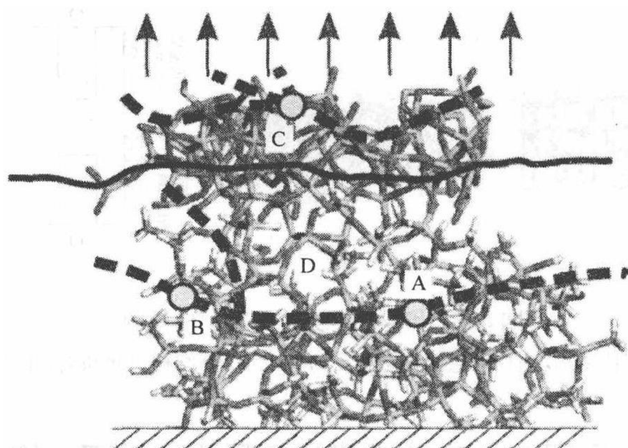


图 4.26　裂纹穿过界面（实线）的传播（虚线）过程（MD 方法模拟）

注：点 A、B 和 C 都是裂纹初始的位置，而点 D 是低 k 值材料内的一个小孔。

4.4.5　应用三：聚合物-金属的界面强度

对于金属和环氧树脂的界面系统，金属的氧化作用可能也非常重要。当暴露在含氧环境（如 O_2、H_2O、CO_2等）中时，铝基底表面的氧化铝 Al_2O_3可能转化为勃姆石（AlOOH）或者三羟铝石（$Al(OH)_3$）[58]。这种铝衬底上富含氢氧基的薄膜层会与环氧树脂发生化学反应并形成化学键。图 4.27 所示为金属层氧化过程（水合作用）的 MD 模拟。其模拟结果表明，界面上有化学键（-OH）时，界面的键合能密度为 1J/m²；而界面上没有化学键（-OH）时，其键合能密度为 3.5J/m²[58]。

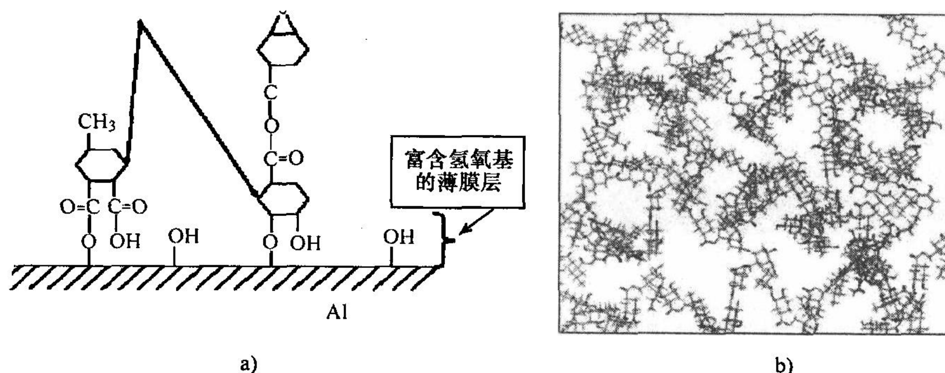


图 4.27　金属层氧化过程模拟的模型示意图和分子模型

（其中含有能与 OH 起反应的位置）（该图的使用已获得版权方授权）[52,58]

a）模型示意图　b）其分子模型

4.5 展望：连续方法和纳米尺度方法的融合

通过对原始自由度进行逐次消元，连续和纳米尺度方法在它们各自具体的应用场合中都得到了良好的应用。当波动性不明显而仍有必要考虑原子分辨率时，分子动力学比全密度泛函理论计算方法有许多计算上的优势。连续方程以连续场的形式为系统的粗晶演化过程提供了一种简化的描述。微米/纳米电子学的脱层问题本质上是一个多尺度问题。从分子级别考虑一个界面，有三个主要原因影响该界面的强度：①化学相互作用；②物理相互作用；③力学联锁。化学相互作用指的是强烈的相互作用力，比如在界面上形成的共价键和金属键。物理相互作用指的是较弱的相互作用力，比如范德华力和氢键。力学联锁则是由于材料表面粗糙度引起的材料间互锁。化学和物理相互作用涉及原子结构和相互作用距离接近 1 ~ 10nm 的键合特性。分子动力学可以模拟这两种相互作用，但是因为粗糙度的几何尺度约在 10 ~ 100nm 之间，且计算时间的限制，分子动力学在处理这种粗糙度问题时效率低下。因此，就需要一种结合分子动力学和有限元方法的多尺度建模方法。

多尺度建模（Multiscale Modeling）的基本原则，是把每个尺度的信息以某种方式系统地整合为一体，从而超过每一个单一尺度的描述。要达到这个目的，有两个基本的方法：全体-局部方法和混合方法。在全体-局部方法[59]中，从一个特定长度和时间尺度上计算得到的信息被输入到一个更粗糙的模型里。如圣维南定律所言，这个方法假设需要研究的现象可以分解为在不同长度和时间尺度上的多个步骤来处理。混合多尺度建模[60,61]，把这些各不相同的尺度都整合在一个单一的混合模式下，且同时考虑了原子级计算和连续计算。其主要的理论挑战是，以某种形式融合这两种完全不同的描述并避免异质性导致的任何寄生效应。因此，这种方法非常适用于对断裂现象进行模拟。这是因为断裂现象中原子尺度的相互作用与宏观应力间复杂反馈已经将原子级尺度描述和宏观尺度描述结合在一起。

有限元（FEM）方法和分子动力学（MD）方法的结合主要面临以下 3 个挑战：

1）模拟是在温度条件限制下进行的。许多上文所描述的方法的温度都是限制在零度的，而且这些方法所涉及的基本量是 Hamiltonian 函数，该函数能以合适的自由度来描述原子级系统。原则上，Hamiltonian 函数方法能通过自由能来描述温度限制条件下原子级系统的平衡状态，但是系统的非平衡状态与平衡状态有本质不同，而且一般的方法都无法将其描述清楚。此外，对原子级系统施加外部载荷（外部能量），会改变该系统的温度（能量级），这可能会影响该系统的势函数，尤其系统中分子的具体温度，而这会改变该系统中分子的物理状态。

2）分子动力学能描述的时间尺度。经典分子动力学模拟和量子分子动力学模

拟所涉及的时间步长非常小，因此对原子级系统进行宏观时间尺度的模拟仍然存在瓶颈。在某些应用中可以回避这个问题，但对一些特定场合，可以采用加速策略来解决这个问题。一个通用的加速方法可能会蕴含横跨众多学科的革命性启示。理论上，在允许缺乏一定精确度的情况下，两种方法能解决上述瓶颈问题。一种方法是采用更快的加载速度对系统进行加载，通常这个加载速度比真实加载速度快 100～10000 倍，这能降低总的模拟量。但是与真实加载速度相比，这种加载速度下应力/应变波的传播状况会大不相同。另外的方法是采用更重的原子团代替系统中的独立原子。这种成簇的原子团一般包含 10～1000 个原子，而且假设这些原子团是刚体或均匀的形变体。但是，采用该方法得不到成簇原子团内部的力学信息。

3）波的传播穿过原子/连续界面。对于研究原子级区域和（有限元）连续区域间具体界面的有关方法，连续区域必须能容纳发源于分子（原子）区域的高频响应。例如，一种综合分子动力学和有限元的方法采用分子动力学来对临界区域建模，而采用有限元方法对其余部分进行建模。为了有效减少计算时间，有限元区域的网格密度要比分子动力学区域更稀疏。但是，连续区域的网格单元不能处理原子区域发出的小波长。因此，原子区域产生的高频率响应会反弹回原子区域，这会导致虚假的结果或临界区域。

为了解释两种方法的结合，图 4.28 概述了几种建模方法及其适用的尺度范围。

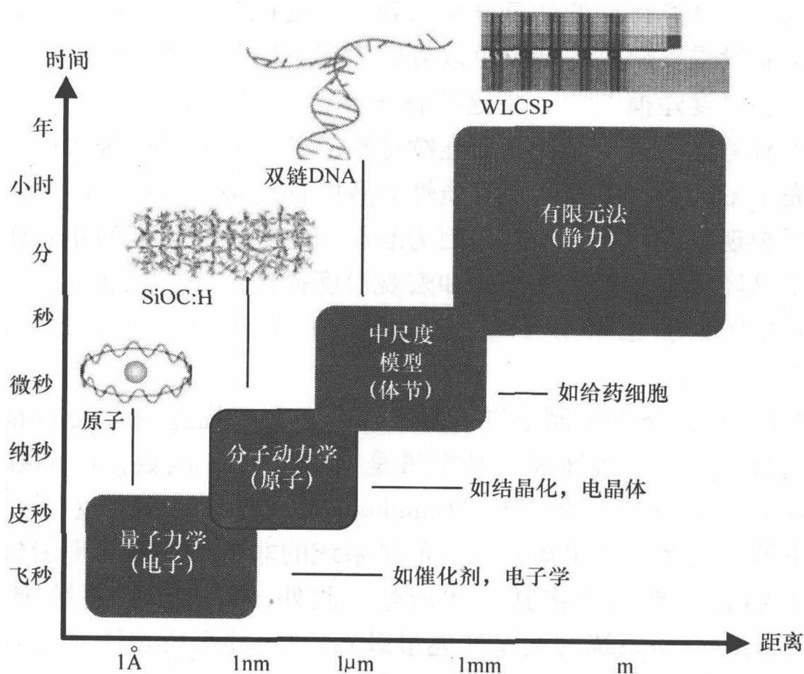


图 4.28 连续方法和纳米尺度方法的结合

4.6 结论

在微米/纳米电子学技术（比如MEMS）快速发展的推动下，电子元器件的结构也逐步向亚微米级别和纳米级别发展。为了设计高可靠性、低成本的器件结构，我们应该理解裂纹的形成和扩展是器件的化学成分、制造过程和温度与湿气条件等因素综合作用的结果。但是，由于目前实验方法不足，尚不能通过实验有效地获取界面的性质，比如模式角、能量释放速率（G）或应力强度因素（K）等。因此，我们需要这样的一种数值模型：该模型已经被实验结果证实，且能预测模拟角度、能量释放速率（G）或应力强度因素（K）。

为了理解和预测脱层的产生和传播，综合连续有限元模拟方法和分子动力学方法的建模将是一种前景广阔但极具挑战的方法。在脱层的产生和传播中，三种主要作用（化学相互作用、物理相互作用和力学联锁）的作用尺度分别接近0.5nm、10nm和100nm。但是，失效的连续性模型，比如断裂力学、内聚区和面积释放方法，都可用于约500μm以上的尺度范围。但是，由于计算效率的限制，只有多尺度模拟方法结合了这两种方法。

在纳米尺度范围内，预测界面系统的形成和传播会面临着无数的挑战，这是因为：

1）材料和界面的缺陷。材料和界面（比如合成、固化和电镀）的制造过程会造成一些缺陷（比如点缺陷、断层或晶界）。理论上来讲，应该对这些缺陷的分布样式进行仔细测量，使模拟能够代替材料的实际力学响应。但是这些分布形式与材料和制造过程有关，有时很难测量，尤其是在界面处。

2）缺乏有效的力场。目前可用的势函数（力场）都是根据材料性能得到的，而且能够很好地预测材料性能。但是，只有为数不多的力场是针对界面力学设计的。

3）多尺度的建模方法缺乏鲁棒性。采用分子动力学来模拟粗糙度级别（将近100nm）的现象会导致计算时间冗长。相反地，基于连续性假设的方法很难清楚地描述界面上的化学/物理相互作用。

4）缺乏界面的精确化学结构。如果忽略力学联锁，因为化学键强度的量级要远远大于物理键，所以界面上化学键所占比例直接关系到总的界面强度。但是这一比例依赖于结构的表面处理、加工过程、材料等，故很难通过实验来确定该比例。

致谢

感谢荷兰代尔夫特理工大学（Delft University of Technology）同仁的支持和鼓励，他们是Leo Ernst、Fred van Keulun、Kaspar Jansen、Lingen Wang和An Xiao；感谢荷兰飞利浦应用科技（Philips Applied Technologies）公司的Richard van Silf-

hout、Peter Timmermans、Roy Engelen 和 Rene Kregting；感谢荷兰恩智浦半导体（NXP Semiconductors）公司的 John Janssen 和 Marcel van Gils。作者感谢欧盟委员会项目号为 IST-2004-4354 的 Flexidis 项目的资金支持（该项目支持对屈曲导致的脱层所进行研究）；作者也感谢与 Amir Abdallah（荷兰埃因霍温工业大学（Eindhoven University of Technology））和 Piet Bouten（荷兰飞利浦研究院（Philips Research））在该领域的合作。此外，感谢 Bas van Hal、Ron Peerlings、Marc Greers 和 Marco van den Bosch（荷兰埃因霍温工业大学），感谢他们与我合作开发了粘着区域算法。另外，C. A. Yuan 要感谢 F. Iacopi 博士（比利时大学校际微电子中心（Interuniversities MicroElectronics Center，IMEC））与我们共享了实验结果；感谢 N. Iwamoto 博士（美国霍尼韦尔（Honeywell）公司）、C. Menke 博士（美国 Accelrys 公司德国分公司）和 J. Wescott 博士（美国 Accelrys 公司英格兰分公司）关于数值模拟方法的讨论；特别感谢 B. J. Thijsse 教授有关分子动力学模拟方法有价值的讨论，还感谢 Marcel Kouters（荷兰埃因霍温工业大学）的界面粗糙度测量工作。

参考文献

1. Zhang GQ, van Driel WD, Fan XJ (2006) Mechanics of Microelectronics. Springer, Berlin Heidelberg New York, ISBN 1-4020-4934-X
2. van Driel WD, Zhang GQ, Janssen JHJ, Ernst LJ, Su F, Chian KS, Yi S (2003) Prediction and verification of process induced warpage of electronic packages. Microelectronics Reliability 43:765–774
3. Zhang GQ (2003) The challenges of virtual prototyping and qualification for future microelectronics. Microelectronics Reliability 43:1777–1785
4. Ernst LJ, van Driel WD, van der Sluis O, Corigliano O, Tay AAO, Iwamoto N, Fan H, Yuen MMF (2006) Fracture and delamination in microelectronics. In: Proceedings of the Asian-Pacific conference for fracture and Strength (APCFS'06), Singapore
5. Kanninen MF, Popelar CH (1985) Advanced Fracture Mechanics. Oxford University Press, New York
6. Rice JR (1988) Elastic fracture mechanics concepts for interfacial cracks. Journal of Applied Mechanics 55:98–103
7. Hutchinson JW, Suo Z (1992) Mixed mode cracking in layered materials. Advances in Applied Mechanics 29:63–191
8. Thijsse J, van der Sluis O, van Dommelen JAW, van Driel WD, Geers MGD (2008) Characterization of semiconductor interfaces using a modified mixed mode bending apparatus. Microelectronics Reliability 48:401–407
9. Barsoum RS (1976) On the use of isoparametric finite elements in linear fracture mechanics. International Journal for Numerical Methods in Engineering 10:25–37
10. Abdel-Wahab MM, de Roeck G (1995) A 2-D five-noded finite element to model power singularity. International Journal of Fracture 74:89–97
11. He MY, Evans AG, Hutchinson JW (1994) Crack deflection at an interface between dissimilar elastic materials: role of residual stresses. International Journal of Solids and Structures 31:3443–3455
12. Hellen TK (1975) On the method of virtual crack extension. International Journal for Numerical Methods in Engineering 9:187–207
13. Rybicki EF, Kanninen MF (1977) A finite element calculation of stress intensity factors by a modified crack closure integral. Engineering Fracture Mechanics 9:931–938
14. Krueger R (2002) The virtual crack closure technique: history, approach and applications.

NASA Report CR-2002-211628
15. Shih CF, Asaro RJ (1988) Elastic–plastic analysis of cracks on bimaterial interfaces. Part I. Small scale yielding. Journal of Applied Mechanics 55:299–316
16. Xuan ZC, Khoo BC, Li ZR (2006) Computing bounds to mixed-mode stress intensity factors in elasticity. Archive of Applied Mechanics 75:193–209
17. Reeder JR, Crews JH (1990) Mixed-mode bending method for delamination testing. AIAA Journal 28:1270–1276
18. Xiao A, Wang LG, van Driel WD, van der Sluis O, Yang DG, Ernst LJ, Zhang GQ (2007) Thin film interface fracture properties at scales relevant to microelectronics. Proceedings of EuroSimE 2007, London, pp. 350–355
19. Dugdale D (1960) Yielding of steel sheets containing slits. Journal of the Mechanics and Physics of Solids 8:100–104
20. Barenblatt G (1962) The mathematical theory of equilibrium cracks in brittle fracture. Advances in Applied Mechanics 7:55–129
21. Ortiz M, Pandolfi A (1999) Finite-deformation irreversible cohesive elements for three-dimensional crack-propagation analysis. International Journal for Numerical Methods in Engineering 44:1267–1282
22. Alfano G, Crisfield MA (2001) Finite element interface models for the delamination analysis of laminated composites: mechanical and computational issues. International Journal for Numerical Methods in Engineering 50:1701–1736
23. van Hal BAE, Peerlings RHJ, Geers MGD, van der Sluis O (2006) Cohesive zone modeling for structural integrity analysis of copper/low-*k* IC interconnects. Microelectronics Reliability 47:1251–1261
24. van Hal BAE, Peerlings RHJ, Geers MGD (2007) Local arc-length control method for cohesive zone modelling. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering (submitted)
25. Tomar T, Zhai J, Zhou M (2004) Bounds for element size in a variable stiffness cohesive finite element. International Journal for Numerical Methods in Engineering 61:1894–1920
26. Crisfield M (1981) A fast incremental/iterative solution procedure that handles 'snap-throughs'. Computers & Structures 13:55–62
27. van Gils MAJ, van der Sluis O, Zhang GQ, Janssen JHJ, Voncken RMJ (2006) Analysis of Cu/low-*k* bond pad delamination by using a novel failure index. Microelectronics Reliability 47:179–186
28. van der Sluis O, Engelen RAB, van Silfhout RBR, van Driel WD, van Gils MAJ (2007) Efficient damage sensitivity analysis of advanced Cu low-*k* bond pad structures by means of the Area Release Energy criterion. Microelectronics Reliability 47:1975–1982
29. van der Sluis O, van Silfhout RBR, Engelen RAB, van Driel WD, Zhang GQ (2007) Multi-scale energy-based failure modeling of bond pad structures. Proceedings of EuroSimE 2007, London, pp. 678–683
30. Belytschko T, Black T (1999) Elastic crack growth in finite elements with minimal remeshing. International Journal for Numerical Methods in Engineering 45:601–602
31. van Driel WD, van Gils MAJ, van Silfhout RBR, Zhang GQ (2005) Prediction of delamination related IC & packaging reliability problems. Microelectronics Reliability 45:1633–1638
32. van Gils MAJ et al. (2004) Characterization and modeling of moistures driven interface failures. Microelectronics Reliability 44:1317–1322
33. van Driel WD, Habets PJJHA, van Gils MAJ, Zhang GQ (2005) Characterization of interface strength as function of temperature and moisture conditions. Proceedings of ICEPT Conference, pp. 687–692
34. Bouten PCP, van Gils MAJ (2004) Buckling failure of compressive loaded layers in flexible devices. In: Basu SN, Krzanowski JE, Patscheider J, Gogotsi Y (eds) Surface Engineering 2004 – Fundamentals and Applications. Materials Research Society Symposium Proceedings 843, Warrendale, PA, 2005
35. Abdallah AA, Kozodaev D, Bouten PCP, den Toonder JMJ, Schubert US, de With G (2006) Buckle morphology of compressed inorganic thin layers on a polymer substrate. Thin Solid Films 503:167–176
36. Jansson NE, Leterrier Y, Månson J-AE (2006) Modeling of multiple cracking and decohesion of a thin film on a polymer substrate. Engineering Fracture Mechanics 73:2614–2626
37. Suo Z (2003) Reliability of interconnect structures. In: Gerberich W, Yang W (eds) Interfacial

and Nanoscale Failure. Elsevier, London, ISBN 0-08-044151-3
38. FLEXIDIS European Project, www.flexidis-project.org
39. van der Sluis O, Abdallah AA, Bouten PCP, Timmermans PHM, den Toonder JMJ, de With G (2007) Effect of elastic mismatch on buckle delamination of thin Indium tin oxide layers on a compliant substrate (in preparation)
40. Jensen HM, Sheinman I (2002) Numerical analysis of buckling-driven delamination. International Journal of Solids and Structures 39:3373–3386
41. Hutchinson JW, He MY, Evans AG (2000) The influence of imperfections on the nucleation and propagation of buckling driven delaminations. Journal of the Mechanics and Physics of Solids 48:709–734
42. Moon MW, Chung J-W, Lee K-R, Oh KH, Wang R, Evans AG (2002) An experimental study of the influence of imperfections on the buckling of compressed thin films. Acta Materialia 50:1219–1227
43. Hartfield CD, Ogawa ET, Park Y-J, Chiu T-C (2004) Interface reliability assessments for copper/low-*k* products. IEEE Transactions on Device and Materials Reliability 4:129–141
44. Ercolessi F (1997) A Molecular Dynamics Primer. , Spring College in Computational Physics, ICTP, Trieste, Italy
45. Jones JE (1924) On the determination of molecular fields. II. From the equation of state of a gas. Proceedings of the Royal Society of London Series A 106:463–477
46. Morse PM (1929) Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. Vibrational levels. Physical Review 34:57–64
47. Stillinger FH, Weber TA (1985) Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. Physical Review B 31:5262–5271
48. Tersoff J (1986) New empirical model for the structural properties of silicon. Physical Review Letters 56:632–635
49. Ciccotti G, Hoover WG (1986) Molecular-Dynamics Simulation of Statistical–Mechanical Systems. North-Holland, The Netherlands
50. Haile JM (1992) Molecular Dynamics Simulation. Wiley, New York
51. Kouters MHM (2006) Characterisation of interfacial strength of low-*k* dielectric materials used in ICs. , MT 06.37 (Master Thesis) Eindhoven University of Technology, The Netherlands
52. Lee HY, Qu J (2003) Microstructure, adhesion strength and failure path at a polymer/roughened metal interface. Journal of Adhesion Science and Technology 17:195–215
53. Sun L, Murthy JY (2006) Domain size effects in molecular dynamics simulation of phonon transport in silicon. Applied Physics Letters 89:171919
54. Love AEH (1927) A Treatise on the Mathematical Theory of Elasticity, . 4th ed. Dover, New York
55. Iacopi F et al. (2006) Short-ranged structural rearrangement and enhancement of mechanical properties of organosilicate glasses induced by ultraviolet radiation. Journal of Applied Physics 99:053511
56. Iwamoto N (1994) A property trend study of polybenzimidazole using molecular modeling. Polymer Engineering and Science 34:434–437
57. Iwamoto N (2003) Material response prediction and understanding through the use of molecular modeling. Proceedings of EuroSimE 2003
58. Qu J (2003) Thermomechanical reliability of microelectronic packaging. In: Gerberich W, Yang W (eds) Comprehensive Structure Integrity – Fracture of Materials from Nano to Macro. Elsevier Science, London, pp. 219–240
59. Chiang KN, Yuan CA, Han CN, Chou CY, Cui Y (2006) Mechanical characteristic of ssDNA/dsDNA molecule under external loading. Applied Physics Letters 88:023902
60. Srivastava D, Atluri SN (2002) Computational nanotechnology: a current perspective. Computer Modeling in Engineering & Science 3:531–538
61. Xiao SP, Belytschko T (2004) A bridging domain method for coupling continua with molecular dynamics. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering 193:1645–1669

第5章 纳米颗粒特性

James E. Morris

5.1 简介

当球状颗粒的半径 r 减小时，其表面积与体积之比 $3/r$ 和表面原子占颗粒组成原子的比例都会增大。因为小颗粒表面上原子间的连接键不如大晶体中原子的连接键稳定，所以小颗粒表面上原子的流动性和化学反应活性更强。因此，纳米颗粒的性质主要取决于其表面特性。

下文论述的纳米颗粒都是金属纳米颗粒，但所描述的大多数现象也同样适用于非金属材料。这些纳米颗粒主要出现在以下三个环境中：

1）水环境[1]

2）金属陶瓷（即金属-陶瓷二相复合材料[2]或聚合物-陶瓷二相复合材料[3]）

3）绝缘衬底表面，由纳米颗粒排列而成的不连续金属薄膜（Discontinunous Metal Thin Film，DMTF）[4]

在前两种环境中，一般认为纳米颗粒是球形的，但在 DMTF 中纳米颗粒的形状尚存在争议。

经典成核理论能很好地解释纳米颗粒的初始形成过程和生长过程，但是在亚纳米级范围内，该理论对临界晶核尺寸（大于该临界尺寸时，晶核能够稳定生长）的预测结果与整体热力性质中的经典模型不符。当晶核仅含有数个原子时，就必须采用“原子级”成核理论[5]，而上述三种环境中的纳米颗粒晶核通常仅含有数个原子。

5.2 结构

纳米颗粒能以完美晶体的形式存在，因为晶体中的杂质和晶格缺陷能在短时间内迁移到晶体的表面。利用德拜-谢乐（Debye-Scherrer）法加上宽电子衍射环方法可以测量纳米晶体的尺寸，通过其半径可推知栅格间距。在一定尺寸内晶格内部结构的弱化会导致晶格尺寸收缩，收缩尺寸 Δd 与晶格栅格间距 d 有如下关系：

$$\frac{\Delta d}{d}=\beta\left(\frac{2\alpha}{r}\right)$$

式中，α 为表面张力；β 为（各向异性的）线压缩系数[6]。但是，表面能 σ 也随半

径的变化而改变，即

$$\sigma(r)=\sigma(\infty)\left(1+\frac{3}{8}\frac{r_{\mathrm{m}}}{r}\right)$$

式中，r_{m}为屏蔽半径（<5nm），所以更完整的形式为

$$\frac{\Delta d}{d}=\beta\frac{2\alpha(\infty)}{r}\left(1+A\frac{r_{\mathrm{m}}}{r}\right)$$

式中，A 为一个常数[6]。据报道，也存在一种对立情况，即晶格尺寸减小晶格参数增大[7]。

在没有其他条件限制时，纳米颗粒的浓度在渗透阈值（渗透阈值是指介质中发生金属导电时颗粒的最小浓度）以下；并且，纳米颗粒间的接触和聚合可以忽略的情况下，通常假设金属陶瓷和含水悬浮液中的纳米颗粒为球形的。然而，在液体环境中，能够通过改变沉淀条件来控制纳米颗粒的尺寸[1]和形状（如球状骨针，立方体或棒条形[8]）。

在没有其他条件限制下，具有最小能量（主体能和表面能量）的纳米颗粒的形状是球形，但是平衡能量最小的带电颗粒的形状通常是有一定旋转角的椭球形[9]。仔细观察 DMTF，发现纳米颗粒量子岛呈现略微扁长的形状[10]。然而，容易证实在 DMTF 中，随时间的推移（或质量的改变）纳米颗粒量子岛尺寸的改变与 r^2 成比例，而不是如预料的与 r^3 成比例并类似球形地长大[11]。因此，颗粒形状主要是椭球形，造成的原因可能是上面提及的带电，或者是基底吸附原子所含热能不足以使颗粒达到球形的平衡。

另一个影响纳米颗粒形状的因素可能是它的结晶化程度。纳米颗粒表面的原子所受约束相对较弱，故这些原子能在一定限度内做快速运动，1～10nm 的纳米颗粒在以秒计的时间内做不间断、剧烈进行的晶体重构[11,12]。并且，由晶体主体能量及表面能量所决定的晶体形式在这个过程中保持相对稳定[14,15]。

从纳米颗粒量子岛侧面拍摄的、相对罕见的电子显微镜照片[16]显示，纳米粒量子岛并不像理想模型中假设的那样呈球形或者是半球形。对于大多数绝缘装置中的金属，其接触角 $\theta>90°$，并且能根据物体表面能量 σ_{sv}、σ_{sc}和 σ_{cv}使用下式计算出来（下标 s、v、c 分别指基底、水蒸气、冷凝物）：

$$\sigma_{\mathrm{sv}}=\sigma_{\mathrm{sc}}+\sigma_{\mathrm{cv}}\cos\theta$$

对玻璃上的金，按式计算出 $\theta\approx136°$，与观察结果十分吻合[4]。

5.3 电气特性

如果纳米颗粒表面原子间部分化学键不稳定，且表面可以认为是混乱的，则这种混乱随着晶体尺寸的减小会深入晶体的内部。如果金属的导电性与正方晶的带结构有关，则问题就在于金属的性质在纳米级别的尺寸上是否能够保持。实验显示，

室温下钯块变小为约 12 个原子的钯串（直径≤1nm）时，钯的金属性质依然能够保持，然而，当温度升高、尺寸更小时，钯由金属导体转变为绝缘体（见图 5.1）[17]。Kreibig[18]应用一种不同的准则，即通过实验观察含银或金纳米颗粒的玻璃的介电吸收性，得出“串-固状态”的改变发生在约 500 原子/颗粒（也就是直径约 2.5nm）。

纳米颗粒的费米（Fermi）能量会随其尺寸改变，这导致当尺寸变小时，其功函 φ 会增加，即

$$\varphi(r)=\varphi(\infty)+\frac{B}{r}$$

式中，B 为一个常数[19]，对一个半径为 10nm 的钨纳米颗粒，B 在 4.50 ~ 4.53eV[20]。在颗粒尺寸非常小的情况下，其功函的改变是表面原子数目在一定范围内变化[21]的结果。

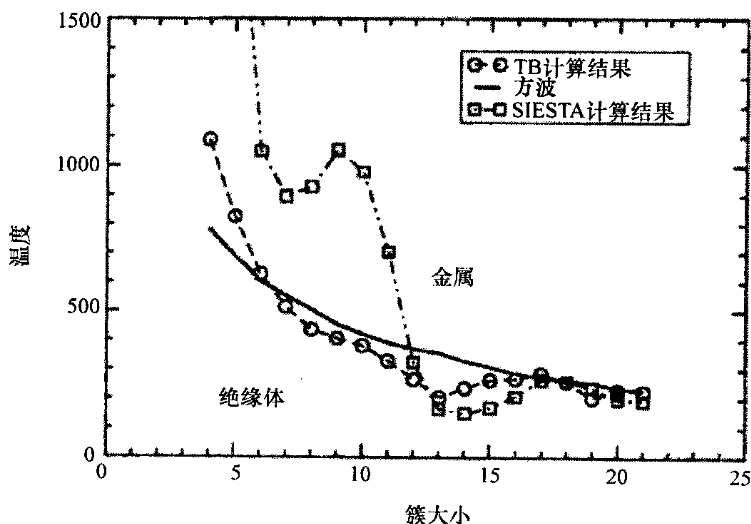


图 5.1 金属-绝缘体跃迁是原子数目和温度的函数（计算分别依据紧束缚（Tight-Binding，TB）模型、赝势模型（SIESTA）和简单模型（方波）[17]（授权使用）

5.4 催化剂

催化剂通常被用来提高化学反应的速度，主要有以下两种作用机理：

1）提供一种活化能更低的反应途径。

2）提供一种化学反应物更易附着于反应表面，比如在气相中。

纳米科技的高速发展已经催生了纳米催化剂的大量创新，包括在生物医学上的应用[23]。在制备碳纳米管[24]和纳米线[25,26]的化学气相沉积工艺中它作为气-液-固（Vapor-Liquid-Solid，VLS）生长过程中的“种子”，利用碳纳米颗粒和碳纳米管作

为纳米催化剂的支撑结构以确保外露的表面活性最大化[27]。

5.5 熔点降低

当颗粒尺寸变小时，颗粒的表面能会增加[28]，因此纳米颗粒材料的熔点(Melting Point，MP）可能远低于其对应大块材料的熔点[28-32]。同时，相对于大块材料，纳米颗粒的表面曲率大大增加[33]，这导致颗粒的蒸气压增加，进而导致纳米颗粒融化时会快速蒸发。人们研究这些现象已经数十年了。如图5.2[29]所示，对于三种不同的金属，熔点曲线的变化说明，可能存在一个统一的理论来解释各种纳米颗粒的熔点下降现象，而且仅当纳米颗粒的尺寸在5nm或更小时其熔点下降才较为明显。

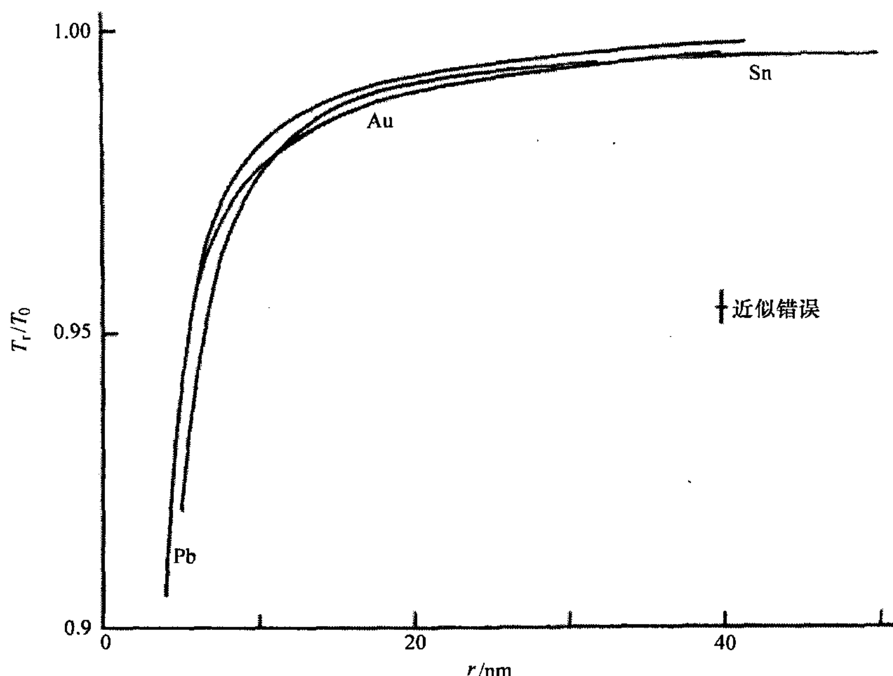


图5.2 金、锡、铅的实验熔点，归一化为对应大块物体的熔点[29]（授权使用)

各种不同的电子显微镜检查技术已经被用来测定纳米颗粒的熔点。例如，Sambles[29]在温度受控的条件下监测了小颗粒的蒸发过程，并记录了蒸发率改变时的颗粒尺寸，他认为这个温度就是该尺寸下颗粒的熔点。其他研究人员注意到电子衍射环从轮廓鲜明向漫射转变[34]或者突然消失[35]。Allen等人[34]利用暗场像，来说明图像消失时的对应温度为熔点。或许有人认为晶体平面消失对应着晶体的熔化，但这在小尺度下不适用，因为固体颗粒可能不存在离散化的小平面[34]。对比暗场图和明场图，发现熔化过程分为两步：围绕晶核的表面液层温度达到固相点

时，熔化开始；随着温度的上升，固体的结晶内核逐渐减小，当温度达到液相点时，熔化结束[36]。

在融化过程的第一步中，对于半径为 r 的颗粒，其熔点 T_M 与其对应大块物体的温度 T_∞ 可能满足如下经验关系式[34,37]：

$$\frac{T_M}{T_\infty}=1-\frac{r_0}{r}$$

式中，r_0 为颗粒在 0K 温度下保持液态的极限半径[38]。相比较而言，两个最接近上述理论的是热力学模型[34,35,39-41]和“表面层”模型[37,42]。一般地，不同热力学模型中，r_0 值不同（尽管也有人[40]建议使用公式 $T/T_\infty=1-(r_0/r)^2$）。已经证明纳米颗粒表面存在一个类似液态的外壳[42]，而且通过按下面的方程式调节外壳层的厚度 t_0，可以使理论计算与实验吻合良好[42]：

$$\frac{T_M}{T_\infty}=1-\left(A+\frac{B}{r}+\frac{C}{r-r_0}\right)$$

式中，A、B、C 均为热力学常数。合金系中存在组分的相变，导致两步熔化过程更加复杂[36]。

因为无铅焊料的熔点很高，所以与常规锡-铅共晶焊料相比，它的热机械应力更高，并且降低无铅焊料的熔点可能是降低其工艺温度和热应力失效率的一种方法。例如，对于半径 5nm 的锡-银合金颗粒，可使其熔点从 222℃降到 193℃[43]。

5.6　烧结

图 5.3 所示为相邻纳米颗粒发生聚合的三个步骤[44]。“Ostwald 成熟”源于如下事实，即纳米颗粒中原子的“逃跑”平衡率反比于颗粒表面的曲率半径。因此，对于图 5.3a 中两个大小不等的相邻纳米颗粒，颗粒 2 中原子的逃跑率大于颗粒 1，这导致颗粒 1 生长变大，其代价是颗粒 2 变小。在热能的作用下，原子簇也可能在表面（或在其他环境）自由地移动（见图 5.3c），并与其他类似的原子簇碰撞而聚合。有观点认为，这种聚合的驱动力可能是因颗粒的随机极化而形成的静电作用。

本节主要讨论烧结，即图 5.3b 所示的过程。这一过程取决于局部曲率半径，有

$$\frac{X^n}{r^m}=A(T)E$$

式中，A（T）为一个与温度有关的常数；T 为时间；对表面扩散，取 $n=7$，$m=3$。并采用分子动力学对烧结过程进行建模[45]。

烧结过程对于如下两个应用都是必不可少的一步：有效利用纳米颗粒来加强各向同性导电胶（Isotropic Conductive Adhesive，ICA）的导电性，以及在柔性电子器件中应用喷墨式导电接线柱[46-47]。

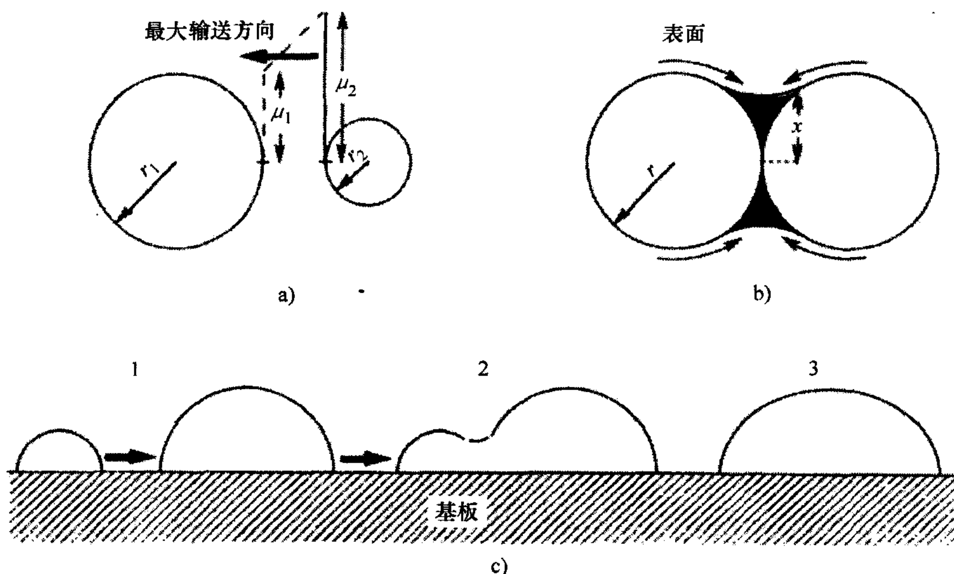


图 5.3 纳米颗粒量子岛的聚合过程[44]（授权使用）
a）Ostwald 成熟 b）烧结 c）原子簇的移动

5.7 机械性能

目前，人们深入研究了薄膜中纳米颗粒对薄膜机械性质的影响[48,49]。一般采用减小薄膜厚度和颗粒尺寸的方法来提高机械性质。可以简单地理解为，薄膜机械性质得到提高是因为纳米晶体的晶界和缺陷相对较少[50]。例如，对于金属薄膜，其屈服强度与 $r^{-\frac{1}{2}}$成比例（Hall-Pecht 关系）[48]；但在渗透阈值处，颗粒状陶瓷合金的机械性质表现出不连续性，如离散颗粒结构的硬度测量值变大了[49]。在渗透阈值上下处其机械性质不同，是因为在阈值以上晶体内的位错可沿着渗透通道连续移动，而在阈值以下位错的移动被限制在纳米颗粒内[49]。

然而，为了实现一些新的应用，同时也为了在纳米尺度上对纳米复合材料更有效地建模，必须认识纳米颗粒的机械性质。尽管，测量单个纳米颗粒的机械性质时所面临的困难是显而易见的，但是人们正在这方面取得进步。人们已经确定了纳米材料杨氏模量、可压缩性等机械性增强方面的理论基础[51]。该理论基础显示，当纳米材料的尺寸小于 20nm 时，其机械性能会急剧增强（如铜），尺寸约小于 5nm 时速度进步加快 。

测量结果表明，当半径为 20～50nm 时，硅纳米颗粒的硬度约为其大块硅颗粒硬度的 5 倍；并且通过依次地测量发现因位错在颗粒内部的累积，硬度会继续增加[52]。

5.8　库仑阻塞效应

半径为 r 的球状导电颗粒的电势能为

$$\Delta E=\frac{q^2}{4\pi\varepsilon}\frac{1}{r}$$

式中，q 为颗粒所带的电荷；ε 为该颗粒周围介质的有效介电常数；ΔE 为将电荷 $-q$ 从中性球体处移到无穷远处电场力所做的功。如果只需将该电荷从中性球体处移动到与之相距 s 的一个触点或颗粒量子岛，则电场力做的功减少（见图5.4）至[4,53]

$$\Delta E=\frac{q^2}{4\pi\varepsilon}\left[\frac{1}{r}-\frac{1}{r+s}\right]$$

在 N_∞ 个纳米颗粒的集合中，Maxwell-Boltzmann（MB）统计学预测表明，有 n 个颗粒将被充电，有[4,53]

$$n=N_\infty\exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

类似地，单个纳米颗粒按 $\exp(-\Delta E/kT)$ 比例随机地进行热充电[54,55]。

应用电场 F 会使热充电能减小[56]，因为电场能提供纳米颗粒热充电所需的部分能量（见图5.5）[54]。当场强足够高时，纳米颗粒间的静电势垒会完全消失，这是纳米颗粒间经“库仑阻塞”而导电的典型条件。在“库仑阻塞”的起始点和漏端子之间，含有一个导电纳米颗粒量子岛；其他离析物足够小，足以发生电子隧穿。在温度为0K时，阈值电压 $V=\Delta E/q$；但是在有限温度下，由于热荷的影响，I-V 曲线在非线性阶段是圆形的，直到 T 趋近 $\Delta E/k$ 时非线性特征消失。这些影响在图8.15和图8.16所示的曲线上可能会出现。

实际上，正如上面提到那样，绝缘衬底上的小金属量子岛呈现偏心率为 e 的扁椭球形，因而热荷能必须被修正（记 $R=2r+s$，$p=s/R$）为[57]

当　$F<F_{\min}=\frac{q^2}{4\pi\varepsilon R}\frac{4p}{1+p}\frac{1}{\sqrt{(1+p)^2-e^2\ (1-p)^2}}$

$$\Delta E=\frac{q^2}{C}=\frac{q^2}{4\pi\varepsilon R}\frac{2}{e}\frac{\arcsin e-\arcsin\dfrac{e(1-p)}{1+p}}{1-p}-qRF$$

当 $F_{\min}<F<F_{\max}=\frac{q^2}{4\pi\varepsilon R(1-p)^2}\frac{4p}{\sqrt{(1-e^2)}}$

$$\Delta E=\frac{q^2}{4\pi\varepsilon R}\frac{2}{e}\frac{\arcsin e-\arcsin\dfrac{e(1-p)R}{(1-p)R+2x}}{1-p}-qFx/p$$

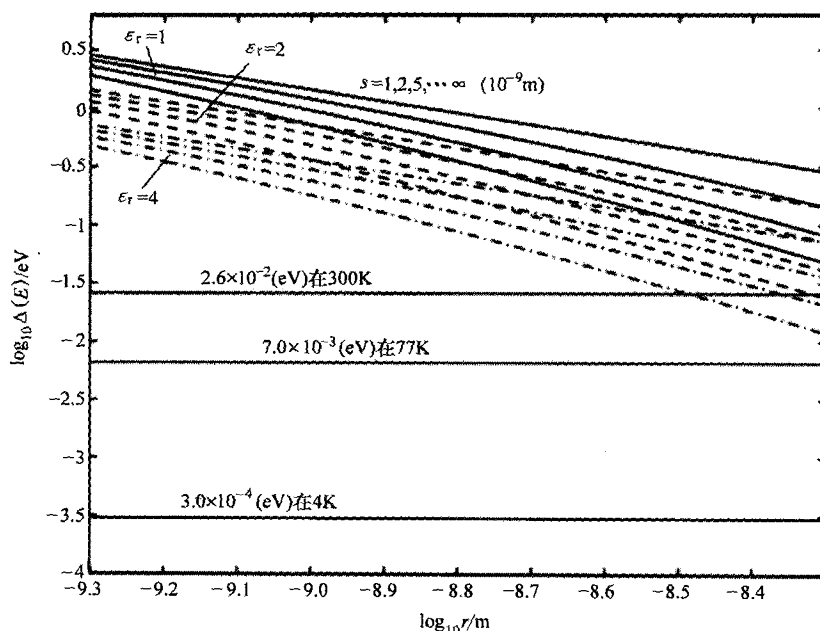


图 5.4 静电电荷充电能 ΔE 是量子岛半径 r 的函数[54]（三组线分别对应 $\varepsilon_r=1$（最上端），$\varepsilon_r=2$，$\varepsilon_r=4$。每组线中，四条线的分类间距分别对应 $s=1\text{nm}$（最底端），2nm，5nm，∞。热能 kT 分别对应 $T=4\text{K}$、$T=77\text{K}$ 和 $T=300\text{K}$）

式中 $x=\frac{1}{2}Re\ (1-p)\left[\sqrt{\frac{1+\sqrt{\left(\frac{2qp}{\pi\varepsilon F\ (1-p)^2R^2e^2}\right)^2+1}}{2}}-\frac{1}{e}\right]$

当 $F>F_{max}$

$$\Delta E=0$$

纳米组件通过电子隧穿进行热、电传导[4]，因而热导率满足下式：

$$\sigma=\sigma_0\exp-\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)^{\frac{1}{n}}$$

式中，$1\leqslant n\leqslant3$[4]。按 MB 分布的带电量子岛被注入的电荷覆盖，并在薄膜内产生了一个空间电荷分布和一个非线性的电场分布[58-60]。薄膜内的阻力对环境中的气体敏感，因为这些气体能够调节金属的功函数，从而调节隧穿势垒的强弱[61,62]。钯/氢气的结合是独特的，因为钯晶格中溶解的氢气会同时改变贯穿隧道的宽度和高度[63-65]。外加应力的作用也会改变隧道的间隙宽度，使得灵敏系数很大。在外加应力也影响到 ΔE 之前，灵敏系数与 s 为线性关系[66]。DMTF 基底[67]（或绝热金属陶瓷基底[3]）的极化或内部的离子漂流，会导致其特征和残余电流出现长期漂移或滞后效应。量子岛通过表面自扩散会向其热平衡形状逐步演变，这也导致其

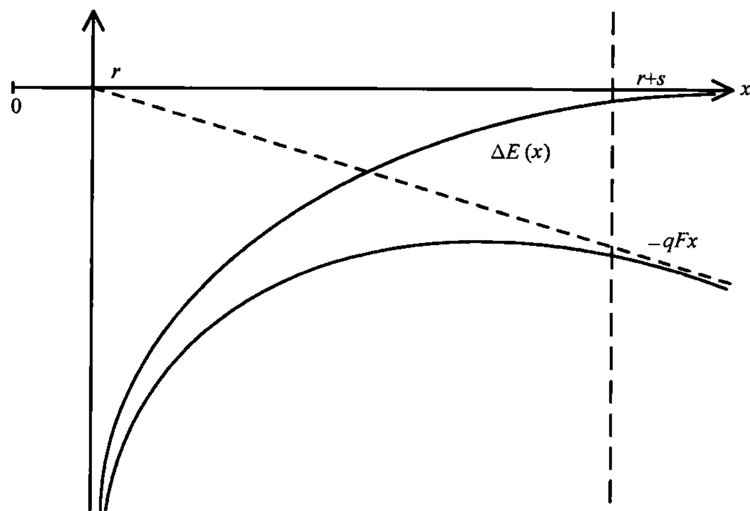


图 5.5 半径为 r 时，颗粒量子岛的静电电荷充电能[54]

（当 $\Delta E(x)=\frac{q^2}{4\pi\varepsilon x}$ 时，复合函数 $\Delta E(x)-qFx$ 在高场强下取最大值）

电气特性的长期漂移[68]。同样的，当材料的温度系数为负值时，量子岛薄膜和金属陶瓷会受到热击穿作用，这种作用会导致热量的转换[69]。在这些薄膜中，也已经观察到可再生的转换[3]。

5.9 扩散效应

金属陶瓷内部的金属原子可能会从金属-陶瓷分界面处向绝缘相扩散，这会产生局部的金属陶瓷相。而且，一部分迁移原子可能形成稳定的纳米颗粒，并且这些颗粒仍然会朝着远离分界面的方向扩散，但是其扩散速度已大大降低[70-73]。

5.10 光学性质

不连续金属薄膜和其他纳米颗粒聚合物的光学吸收峰值取决于其结构，这已经被充分证明，并有很多这方面的文献（如参考文献 [74，75]）。随着银聚合物溶液内纳米颗粒的形状或 pH 值改变，溶液会从黄色变为蓝色，而加温退火会改变不连续铜薄膜的结构，并使其颜色从蓝色变为绿色[77]。这些现象不大可能影响到电子封装，除非电子封装涉及光学互连系统。本文论述这些现象只是为了指出纳米科技已经出现很久了，其历史可追溯至 Faraday[78] 和 Rayleigh[79]。他们早在 19 世纪初就正确地认为金玻璃、金箔、水悬浮液的颜色与纳米颗粒的尺寸有关。20 世纪初，Maxwell Garnett（MG）[80,81] 和 Mie[82] 从球形金属纳米颗粒内电子共振的角度，

第一次提出了该领域正式的理论，即有效介质理论。此后，Bruggeman[83]和David[84]在20世纪30年代及Schopper[85]在1951年陆续发展和补充了该理论，20世纪70年代有效介质理论[86]逐渐成熟。

Yamaguchi等人[87]及Niklasson和Craighead[88]都已证明，把不连续薄膜中的纳米颗粒视为扁球形（其短轴垂直于基底）而不是球形时，实验结果和理论预测能更加吻合。类似地，Norrman等人[89,90]也修改了适用于扁球形（长轴平行于基底）的MG理论。而Grangvist和Hunderi[91]在细致考虑两种理论后，认为如果理论预测要与实验结果匹配，则必须采用更复杂的混合形状来描述纳米颗粒。

对不连续金属薄膜[92-96]、金属陶瓷[97-99]及其他一些胶状形式[100-102]，分别用MG理论[92-95,97,98,102]和Mie理论[96,98,100-102]跟实验做了对比。Doremus把溶胶、金属陶瓷[103,104]及不连续的金薄膜[105]中银纳米颗粒和金纳米颗粒的光学性质与Mie理论进行对比，结果却发现MG理论正确地预测了光学吸收峰值的位置，而其吸收宽度取决于纳米颗粒的平均自由程极限[7,105]。其他学者认为，理论与实验存在偏差是因为理论不恰当地使用了大块材料的参数。

参考文献

1. C. Tian, B. Mao, E. Wang, Z. Kang, Y. Song, C. Wang & L. Xu, One-step, size-controllable synthesis of stable Ag nanoparticles, Nanotechnology 18 (2007) 285607
2. J.E. Morris, Structure and electrical properties of Au–SiO thin film cermets, Thin Solid Films 11 (1972) 299–311
3. A. Kiesow, J.E. Morris, C. Radehaus & A. Heilmann, Switching behavior of plasma polymer films containing silver nanoparticles, J. Appl. Phys. 94 (2003) 6988–6990
4. J.E. Morris & T.J. Coutts, Electrical conduction inn discontinuous metal films; a discussion, Thin Solid Films 47 (1977) 3–65
5. C.A. Neugebauer, in *Handbook of Thin Film Technology*, L.I. Maissel & R. Glang (editors), McGraw-Hill, New York, 1970
6. Yu.F. Komnik, V.V. Pilipenko & L.A. Yatsuk, Changes in lattice spacings in bismuth and zinc island films, Thin Solid Films 52 (1978) 313–327
7. Y.K. Mishra, S. Mohapatra, D.K. Avasthi, D. Kabiraj, N.P. Lalla, J.C. Pivin, H. Sharma, R. Kar & N. Singh, Gold–silica nanocomposites for the detection of human ovarian cancer cells: a preliminary study, Nanotechnology 18 (2007) 345606
8. S. Pothukuchi, Y. Li & C.-P. Wong, Shape controlled synthesis of nanoparticles, and their incorporation into polymers, Proceedings of the 54th Electronic Components and Technology Conference, Las Vegas, 2004, pp. 1965–1967
9. J.E. Morris, Non-ohmic properties of discontinuous thin metal films, Thin Solid Films 11 (1972) 81–89
10. S. Norrman, T. Andersson & C.G. Granqvist, Optical properties of discontinuous gold films, Phys. Rev. B 18(2) (1978) 674–695
11. R.M. Hill, J. Appl. Phys. 37 (1966) 4590
12. D.J. Smith, A.K. Petford-Long, L.R. Wallenberg & J.-O. Bovin, Dynamic atomic-level rearrangements in small gold particles, Science 233 (1986) 872–875
13. C.P. Poole & F.J. Owens, *Introduction to Nanotechnology*, Wiley, New York, 2003, p. 86
14. Y. Fukano & C.M. Wayman, Shapes of nuclei of evaporated fcc metals, J. Appl. Phys. 40(4) (1969) 1656–1664

15. W. Romanowski, Equilibrium forms of very small metallic crystals, Surf. Sci. 18 (1969) 373–388
16. H. Terajima, S. Ozawa & S. Fujiwara, Nucleus shape of vacuum-deposited bismuth films, Thin Solid Films 18 (1973) S7–S9
17. F. Aguilera-Granja, A. Vega, J. Rogan & G. Garcia, Metallic behavior of Pd atomic clusters, Nanotechnology 18 (2007) 365706
18. U. Kreibig, The transition cluster–solid state in small gold particles, Solid State Commun. 28 (1978) 767–769
19. D.R. Snider & R.S. Sorbello, Variational calculation of the work function for small metal spheres, Solid State Commun. 47(10) (1983) 845–849
20. M.S. Sodha & P.K. Dubey, Dependence of Fermi energy on size, J. Phys. D: Appl. Phys. 3 (1970) 139–144
21. V.V. Kolesnikov, E.V. Polozhentsev, V.P. Sachenko & A.P. Kovtun, Size fluctuations of the work function in small metallic clusters, Sov. Phys. Solid State 19(5) (1977) 883–884
22. R. O'Connor, *Fundamentals of Chemistry* (2nd edition), Harper & Row, New York, 1977, pp. 398–399
23. V.L. Colvin & K.M. Kulinowski, Nanoparticles as catalysts for protein fibrillation, Proc. Natl Acad. Sci. USA 104(21) (2007) 8979–8980
24. Y. Huh, M.L.H. Green, Y.H. Kim, J.Y. Lee & C.J. Lee, Control of carbon nanotube growth using cobalt nanoparticles as catalyst, Appl. Surf. Sci. 249 (2005) 145–150
25. H.K. Edwards, E. Evans, S. McCaldin, P. Blood, D.H. Gregory, M. Poliakoff, E. Lester, G.S. Walker & P.D. Brown, Hydrothermally synthesized Fe2O3 nanoparticles for the CVD production of graphitic nanofibres, J. Phys.: Confer. Series 26 (2006) 195–198
26. F. Sammy, The growth of GaN nanowires using nano particles as catalyst, 2004 NNIN REU Research Accomplishments, pp. 112–113
27. H. Yoon, S. Ko & J. Jang, Nitrogen-doped magnetic carbon nanoparticles as catalyst supports for efficient recovery and recycling, Chem. Commun. (2007) 1468–1470
28. J.R. Sambles, L.M. Skinner & N.D. Lisgarten, An electron microscope study of evaporating small particles: the Kelvin equation for liquid lead and mean surface energy of solid silver, Proc. R. Soc. London A 3184 (1970) 507–522
29. J.R. Sambles, An electron microscope study of evaporating gold particles: the Kelvin equation for liquid gold and the lowering of the melting point of solid gold particles, Proc. R. Soc. London A 324 (1971) 339–351
30. S.J. Peppiatt & J.R. Sambles, The melting of small particles. I. Lead, Proc. R. Soc. London A 345 (1975) 387–399
31. S.J. Peppiatt, The melting of small particles. II. Bismuth, Proc. R. Soc. London A 345 (1975) 401–412
32. C.L. Reynolds, P.R. Couchman & F.E. Karasz, On the relation between surface energy, melting temperature, and interatomic separation for metals, Philos. Mag. 34(4) (1976) 659–661
33. B. Lewis, The enhanced vapour pressure of small clusters, Thin Solid Films 9 (1972) 305–308
34. G.L. Allen, R.A. Bayles, W.W. Gile & W.A. Jesser, Small particle melting of pure metals, Thin Solid Films 144 (1986) 297–308
35. P.-A. Buffat, Lowering of the melting temperature of small gold crystals between 150 Å and 25 Å diameter, Thin Solid Films 32 (1976) 283–286
36. W.A. Jesser, R.Z. Shneck & W.W. Gile, Solid–liquid equilibria in nanoparticles of Pb–Bi alloys, Phys. Rev. B 69 (2004) 144121
37. G. Nimtz, P. Marquardt, D. Stauffer & W. Weiss, Raoult's law and the melting point depression in mesoscopic systems, Science 242 (1988) 1671–1672
38. V.N. Bogomolov, A.I. Zadorozhnii, A.A. Kapanadze, E.L. Lutsenko & V.P. Petranovskii, Effect of size on the temperature of "melting" of 9 Å metallic particles, Sov. Phys. Solid State 18(10) (1976) 1777–1778
39. Z.M. Ao, W.T. Zheng & Q. Jiang, Size effects on the Kauzmann temperature and related thermodynamic parameters of Ag nanoparticles, Nanotechnology 18 (2007) 255706
40. H.H. Farrell & C.D. Van Siclen, Binding energy, vapor pressure, and melting point of semi-

conductor nanoparticles, J. Vac. Sci. Technol. B 25(4) (2007) 1441–1447
41. S.C. Hendy, A thermodynamic model for the melting of supported metal nanoparticles, Nanotechnology 18 (2007) 175703
42. S.L. Lai, J.Y. Guo, V. Petrova, G. Ramanath & L.H. Allen, Size-dependent melting properties of small tin particles: nanocalorimetric measurements, Phys. Rev. Lett. 77(1) (1996) 99–102
43. H. Jiang, K. Moon, F. Hua & C.-P. Wong, Thermal properties of tin/silver alloy nanoparticles for low temperature lead-free interconnect technology, Proceedings of the 57th Electronic Components and Technology Conference, Reno, 2007, pp. 54–58
44. M. Ohring, *Materials Science of Thin Films: Deposition & Structure* (2nd edition), Academic, New York, 2002, pp. 395–397
45. H. Zhu & R.S. Averback, Sintering processes of two nanoparticles: a study by molecular-dynamics simulations, Philos. Mag. Lett. 73(1) (1996) 27–33
46. C. Eberspacher, C. Fredric, K. Pauls & J. Serra, Thin-film CIS alloy PV materials fabricated using non-vacuum, particles-based techniques, Thin Solid Films 387 (2001) 18–22
47. S.H. Ko, H. Peng, C.P. Grigoropoulos, C.K. Luscombe, J.M.J. Frechet & D. Poulikakos, All-inkjet-printed flexible electronics fabrication on a polymer substrate by low-temperature high-resolution selective laser sintering of metal nanoparticles, Nanotechnology 18 (2007) 345202
48. D.A. Hardwick, Mechanical properties of thin films: a review, Thin Solid Films 154 (1987) 109–124
49. R.C. Cammarata, Mechanical properties of nanocomposite thin films, Thin Solid Films 240 (1994) 82–87
50. C.A. Wert & R.M. Thomson, *Physics of Solids* (2nd edition), McGraw-Hill, New York, 1970
51. R. Dingreville, J. Qu & M. Cherkaoui, Effective elastic modulus of nano-particles, Proceedings of the 9th International Symposium on Advanced Packaging Materials, Atlanta, 2004, pp. 187–192
52. C.R. Perrey, W.M. Mook, C.B. Carter & W.W. Gerberich, Characterization of mechanical deformation of nanoscale volumes, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 740 (2003) 13.13.1–13.13.6
53. C.A. Neugebauer & M.B. Webb, Electrical conduction mechanism in ultrathin, evaporated metal films, J. Appl. Phys. 33 (1962) 74–82
54. J.E. Morris, Single-electron transistors, in *The Electrical Engineering Handbook* (3rd edition): *Electronics, Power Electronics, Optoelectronics, Microwaves, Electromagnetics, and Radar*, R.C. Dorf, CRC/Taylor & Francis, Boca Raton/London, 2006, pp. 3.53–3.64
55. J.E. Morris, C. Radehaus, M. Hietschold, A. Kiesow & F. Wu, Single electron transistors & discontinuous thin films, in *The World of Electronic Packaging and System Integration*, B. Michel & R. Aschenbrenner (editors), dpp goldenbogen, 2004, pp. 84–93
56. J.E. Morris, Calculation of activation energy in discontinuous thin metal films, J. Appl. Phys. 39 (1968) 6107–6109
57. J.E. Morris, Non-ohmic properties of discontinuous thin metal films, Thin Solid Films 11 (1972) 81–89
58. F. Wu & J.E. Morris, Modeling conduction in asymmetrical discontinuous thin metal films, Thin Solid Films 317 (1998) 178–182
59. J.E. Morris, Recent progress in discontinuous thin metal film devices, Vacuum 50(1–2) (1998) 107–113
60. J.E. Morris, Electrical conduction in discontinuous thin metal films, in *Metal/Non-Metal Microsystems: Physics, Technology & Applications*, Vol. 2780, B. Licznerski & A. Dziedzic (editors), SPIE International Society for Optical Engineering, pp. 64–714
61. J.E. Morris, Resistance changes of discontinuous thin gold films in air, Thin Solid Films 5 (1970) 339–353
62. J.E. Morris & M. O'Krancy, Resistance increase of discontinuous gold films by substrate absorption of oxygen, Thin Solid Films 10 (1972) 319–320
63. J.E. Morris & F. Wu, The effects of hydrogen absorption on the resistance of discontinuous palladium films, Thin Solid Films 246 (1994) 17–23
64. J.E. Morris, A. Kiesow, M. Hong & F. Wu, The effect of hydrogen absorption on the electrical conduction of discontinuous palladium thin films, Int. J. Electron. 81(4) (1996) 441–447

65. J.E. Morris, A. Kiesow, M. Hong & F. Wu, The effect of hydrogen absorption on the electrical conduction of discontinuous palladium thin films, in *Metal/Non-Metal Microsystems: Physics, Technology & Applications*, Vol. 2780, B. Licznerski & A. Dziedzic (editors), SPIE International Society for Optical Engineering, pp. 245–248
66. J.E. Morris, The effect of strain on the electrical properties of discontinuous thin metal films, Thin Solid Films 11 (1972) 259–272
67. J.E. Morris, The influence of soda-lime substrate ion drift on the resistance of discontinuous thin gold films, J. Vac. Sci. Technol. 9 (1972) 1039–1040
68. J.E. Morris, The post-deposition resistance increase in discontinuous metal films, Thin Solid Films 28 (1975) L21–L23
69. J.E. Morris, Self-heating effects in discontinuous metal films, Thin Solid Films 35 (1975) 165–168
70. J.H. Das & J.E. Morris, Diffusion and self-gettering of ion-implanted copper in polyimide, J. Appl. Phys. 66(12) (1989) 5816–5820
71. J.E. Morris & J.H. Das, Diffusion and aggregation of copper in polymers, in *Electronics Packaging Forum*, Vol. 3, J.E. Morris, IEEE, New York, 1994, pp. 41–71
72. J.E. Morris & J. Das, Metal diffusion in polymers, IEEE Trans. CPMT-B: Adv. Packag. 17 (1994) 620–625
73. J.H. Das & J.E. Morris, Diffusion and gettering simulations of ion implanted copper in polyimide, in *Metallized Plastics 2*, K.L. Mittal, Plenum, New York, 1991, pp. 114–161
74. H.G. Craighead & G.A. Niklasson, Characterization and optical properties of arrays of small gold particles, Appl. Phys. Lett. 44(12) (1984) 1134–1136
75. N.L. Dmitruk, O.S. Kondratenko, S.A. Kovalenko & I.B. Mamontova, Size effects in optical properties of thin metal films, Proceedings of the 1st International Workshop on Semiconductor Nanocrystals, Budapest, 2005, pp. 227–230
76. Y. Chen, C. Wang, Z. Ma & Z. Su, Controllable colours and shapes of silver nanostructures based on pH: application to surface-enhanced Raman scattering, Nanotechnology 18 (2007) 325602
77. J.E. Morris, unpublished (1969)
78. M. Faraday, Philos. Trans. R. Soc. Lond. 147 (1857) 145
79. L. Rayleigh, Philos. Mag. 44 (1897) 28–52
80. J.C. Maxwell Garnett, Colours in metal glasses and in metallic films, Philos. Trans. R. Soc. Lond. A 203 (1904) 385–420
81. J.C. Maxwell Garnett, Colours in metal glasses, in metallic films, and in metallic solutions, Philos. Trans. R. Soc. Lond. A 205 (1905) 237–288
82. G. Mie, Ann. Phys. (Leipzig) 25 (1908) 377
83. D.A.G. Bruggeman, Ann. Phys. 24 (1935) 636
84. E. David, Interpretations of the anomalies in the optical constants of thin metal films, Z. Phys. 114 (1939) 389–406
85. H. Schopper, Z. Phys. 130 (1951) 565
86. D.M. Wood & N.W. Ashcroft, Effective medium theory of optical constants of small particle composites, Philos. Mag. 35(2) (1977) 269–280
87. T. Yamaguchi, M. Takiguchi, S. Fujioka & H. Takahashi, Optical absorption of submonolayer gold films: size dependence of εbound in small island particles, Surf. Sci. 138 (1984) 449–463
88. G.A. Niklasson & H.G. Craighead, Optical response and fabrication of regular arrays of ultrasmall gold particles, Thin Solid Films 125 (1985) 165–170
89. S. Norrman, T. Andersson & C.G. Granqvist, Optical absorption in discontinuous gold films, Solid State Commun. 23 (1977) 261–265
90. S. Norrman, T. Andersson & C.G. Granqvist, Optical properties of discontinuous gold films, Phys. Rev. B 18(2) (1978) 674
91. C.G. Granqvist & O. Hunderi, Optical properties of ultrafine gold particles, personal communication (1977)
92. L. Ward, The effective optical constants of thin metal films in island form, Br. J. Appl. Phys. (J. Phys. D) Ser. 2, 2 (1969) 123–125
93. J.P. Marton & M. Schlesinger, Optical constants of thin discontinuous nickel films, J. Appl.

Phys. 40(11) (1969) 4529–4533
94. A.R. Vamdatt & Y.G. Naik, Application of Maxwell Garnett theory to antimony films, Thin Solid Films 8 (1971) R30–R32
95. F. Parmigiani, M. Scagliotti, G. Samoggia & G.P. Ferraris, Influence of the growth conditions on the optical constants of thin gold films, Thin Solid Films 125 (1985) 229–234
96. H. Kuwata, H. Tamaru, K. Esumi & K. Miyano, Resonant light scattering from metal nanoparticles: practical analysis beyond Rayleigh approximation, Appl. Phys. Lett. 83(22) (2003) 4625–4627
97. J.C.C. Fan & P.M. Zavracky, Selective black absorbers using MgO/Au cermet films, Appl. Phys. Lett. 29(8) (1976) 478–480
98. T. Yamaguchi, M. Sakai & N. Saito, Optical properties of well-defined granular metal systems, Phys. Rev. B 32(4) (1985) 2126–2130
99. M. Eichelbaum, B.E. Schmidt, H. Ibrahim & K. Rademann, Three-photon-induced luminescence of gold nanoparticles embedded in and located on the surface of glassy nanolayers, Nanotechnology 18 (2007) 355702
100. C.R. Sabanayagam & J.R. Lakowicz, Fluctuation correlation spectroscopy and photon histogram analysis of light scattered by gold nanospheres, Nanotechnology 18 (2007) 355402
101. R.C. Johnson, J. Li, J.T. Hupp & G.C. Schatz, Hyper-Rayleigh scattering studies of silver, copper, and platinum nanoparticle suspensions, Chem. Phys. Lett. 356 (2002) 534–540
102. D.D. Nolte, Optical scattering and absorption by metal nanoclusters in GaAs, J. Appl. Phys. 76(6) (1994) 3740–3745
103. R.H. Doremus, Optical properties of small silver particles, J. Chem. Phys. 42(1) (1965) 414–418
104. R.H. Doremus, Optical properties of small gold particles, J. Chem. Phys. 40 (1964) 2389–2396
105. R H. Doremus, Optical properties of thin metal films in island form, J. Appl. Phys. 37(7) (1966) 2775–2781

第6章　纳米颗粒制备

Y. Hayashi, M. Inoue, H. Takizawa, K. Suganuma

6.1　简介

近来，人们已经开发出了一系列高附加值的纳米技术，如纳米材料和利用组织特征尺寸介于单个原子大小到100nm的结构和器件。与大块材料相比，纳米材料显示出了一些新奇的性质。

这意味着，通过在分子水平对纳米材料进行控制，能定制适当的纳米结构和特性，从而使纳米材料具有特定的功能[1]。纳米颗粒是最重要的纳米材料之一，因此纳米颗粒的制备技术也是纳米技术的关键部分。同样，纳米颗粒和相关结构的装配也是生产纳米结构材料和大块纳米材料最常见的办法。

金属纳米颗粒的研究开始于20世纪70年代，现已高度发展。这些研究证明，当金属颗粒的尺寸降低至纳米尺度时，其熔点会降低[2]。从理论上讲，这是因为当金属颗粒的尺寸降低至纳米尺度时，其表面积与体积之比增大，且表面区域不稳定。然而，某些特别的纳米颗粒已经使用很久了，如教堂彩色玻璃[3]。彩色玻璃中的金颗粒和银颗粒的表面等离子体效应，导致金颗粒散射玻璃显现红色，银颗粒散射玻璃显现黄色。也就是说，在量子力学出现以前，人们就已经开始使用纳米技术和纳米颗粒了。因此，在纳米技术领域，金属纳米颗粒的历史最为悠久。

金属纳米颗粒的制备既容易又困难。比如说，与陶瓷纳米颗粒相比，金属纳米颗粒的制备是非常容易的。那么，其难点在哪里呢？问题在于金属纳米颗粒的稳定性，最大的难题就是氧化和集聚。由于金属纳米颗粒有巨大的表面积，所以它们极易氧化，碱性金属纳米颗粒更是如此。因此，必须使用表面保护剂来防止其受到氧化。但是，当表面效应产生作用后，保护剂会干扰纳米性质。这个矛盾是金属纳米颗粒制备的最大难题。

本章将讲解金属纳米颗粒制备和控制的方法。

6.2　金属纳米颗粒的制备方法

一般地，金属纳米颗粒是通过分解或团聚的方法制得的。图6.1所示为分解和团聚这两种制备方法的基本概念。

分解法是一种利用机械碾磨大块金属从而生成纳米颗粒的技术。尽管分解法很

简单，但是把金属颗粒的直径控制在纳米水平是非常困难的。此外，在长期高强度的碾磨过程中，极易掺入杂质。对软金属而言，这种技术并不合适，因为碾磨过程会改变它的塑性。

团聚法是一种通过装配金属原子从而生成纳米颗粒的技术，它有许多变化形式。团聚法可分为化学处理和物理处理。这里介绍一种制备纳米颗粒糊状物的基本技术，这种糊状物主要用于布线。

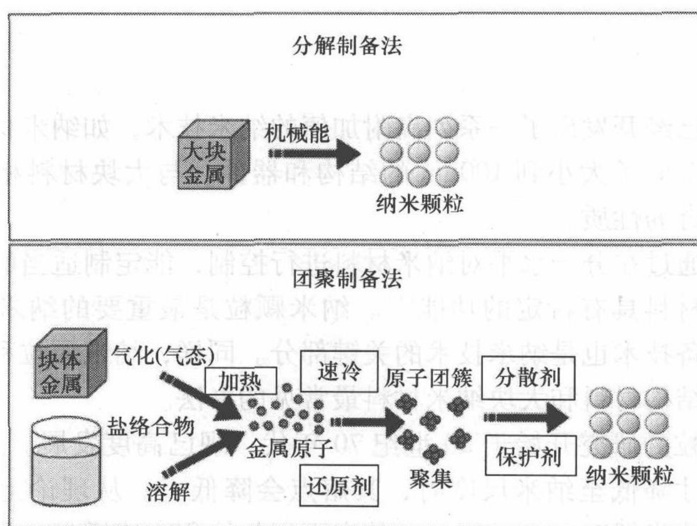


图 6.1 分解制备法和团聚制备法

6.2.1 化学处理

化学处理主要涉及许多不同的集结技术。

本质上，这是一种通过还原剂和加热来还原溶液中离子而生成纳米颗粒的技术。还原方式还包括放射和超声波等。这种技术的基本思路与传统金属还原技术一样。传统金属还原技术使用金属盐溶液和肼（又称联氨，hydrazine）以获得金属，改进传统的金属还原技术即可将其用于制备纳米颗粒。它与传统技术不同之处在于对反应率的控制。对于纳米颗粒的制备，控制过饱和很重要。当用金属盐制备纳米颗粒时，还原剂特别重要。温和的还原剂适宜于制备金属纳米颗粒，因为温和还原剂的还原速度慢，便于控制颗粒的尺寸。金属颗粒在肼等强还原剂中会长得很大，由于反应速度快，控制尺寸较为困难。

常见还原剂和还原能量见表 6.1。

表 6.1 制备金属纳米颗粒的常见还原剂和还原能量

还 原 剂	醇类，乙醛，糖，羟酸，羟胺，硫醇，$NaBH_4$，B_2H_6，H_2，Sn^{2+}，Co^{2+}等
还原能量（放射）	加热成相（包括特殊供热），超声波等

含氨复合材料和有机酸（如柠檬酸）不仅起还原剂的作用，也起稳定剂的作用。在还原反应中，金属源也同样重要。

金属有机化合物的种类无穷无尽，因而控制其物理和化学性质相对容易。例如，某些有机化合物可以作为金属源的保护介质，如金属脂肪酸；而某些有机化合物则可以容易地还原成金属，如羰基化合物。

常见金属纳米颗粒制备的金属源见表6.2。

表6.2 制备金属纳米颗粒的常用金属源

金属	大块，薄片，粉末等
金属盐	硝酸盐，氧化物，硫酸氢盐，氰化物
有机金属化合物	碳酰基，脂肪酸，醇盐等

在化学处理中，还原剂和金属源的选择和平衡很重要，而加热也是重要的控制因素。

6.2.2 物理处理

与化学溶质反应相反，物理处理包含机械力作用和相反应。分解法是一种物理工艺，同时是机械力作用的一个例子。相反应方法分为气相法和液相法（见图6.2）[4-6]。

在物理处理方法中，气体冷凝法是最常用的纳米颗粒制备方法。气体冷凝法中，金属材料、非金属材料或有机金属化合物，通过蒸发热源被加热蒸发。蒸发热源有焦耳耐火加热坩埚、低压下的电子束蒸发器和惰性气体等。在气相中，金属原子在热源附近通过均匀核化作用而发生聚合形成金属颗粒。在这种方法里，颗粒的尺寸取决于颗粒在生长体系中的停留时间，而且会受气体压力、惰性气体种类、蒸发率及蒸气压强的影响。总之，纳米颗粒的平均粒度随气体压力和蒸气压强的增大而增大。

另一种物理方法是雾化法[7]。在这种技术中，熔融金属被迅速冷却为小滴。

目前，微米级和亚微米级金属颗粒的工业制备技术已经十分成熟。

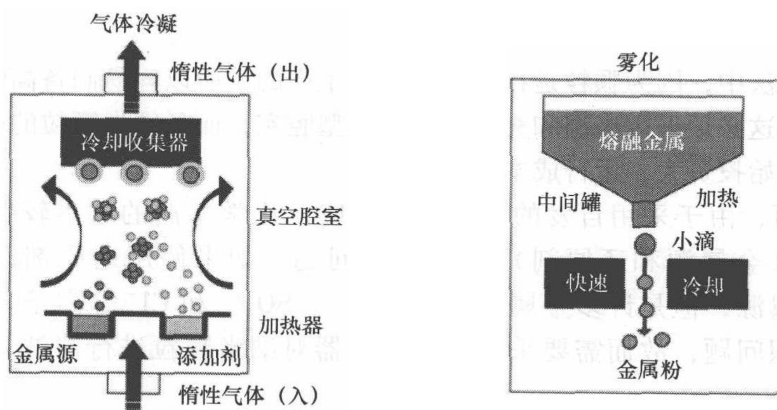


图6.2 气体冷凝法和雾化法

6.3 环保型制备新途径

传统的金属纳米颗粒制备过程基本上采用物理方法或者化学方法。不管哪种方法，为了还原金属离子，通常都需要高温、还原剂和过饱和条件。下面我们将介绍这些方法在产业化中面临的难题。

在产业化中，最大的问题是成本和环境问题，而且它们紧密相连。图 6.3 所示为金属纳米颗粒制备中成本与环境影响的相互关系[8,9]。

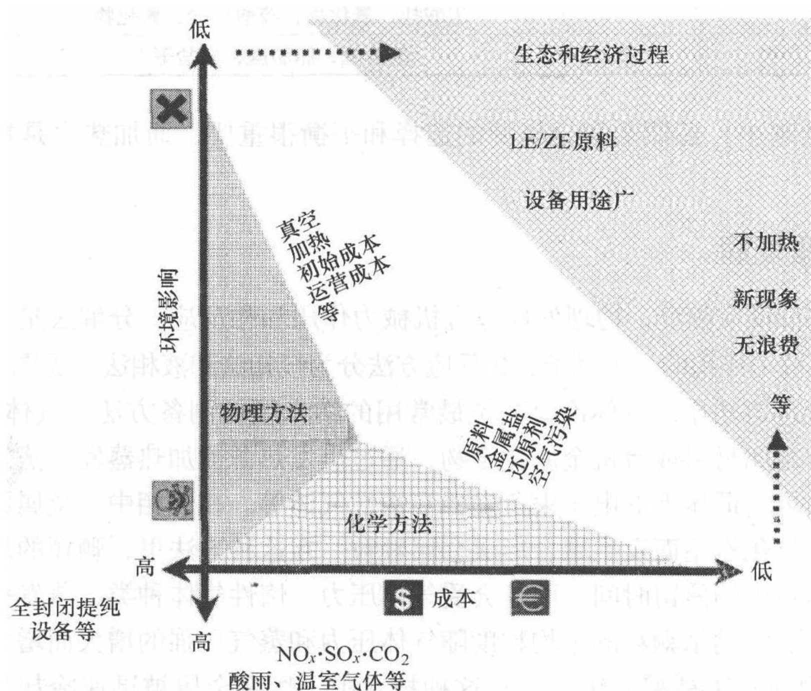


图 6.3 金属纳米颗粒制备中成本与环境影响的相互关系

在物理方法中，因为颗粒是在惰性气体中生产的，所以容易制备高纯度的纳米颗粒。然而，这必须采用高温和充满惰性的大型腔室，而且纳米颗粒的产量也不是很高。因此初始投资大，运行成本高。

另一方面，由于采用自发的化学还原反应，化学方法的成本较低。然而该方法的原料（金属源和还原剂）却会引发问题。如果使用还原剂，常使用金属盐作为金属源，但是许多金属盐含有 NO^{3-}、SO_4^{2-} 和 Cl^- 等离子。这些离子会产生酸沉积问题，故而需要采用湿式洗涤器对纳米颗粒进行清洗，以去除其中的酸。

当采用有机金属化合物作为金属源时，有机金属化合物中 80% 以上的成分会

变为有机废料。自然，这些废料也需要移除。因此物理方法和化学方法的成本基本一样。

工业上，需要在控制成本和保护环境之间寻求良好的平衡。然而，这些物理方法和化学方法都难以实现低成本且环境影响小。因此，为了解决这些问题，我们需要新的制备方法。

在电子器件领域（如纳米封装），环境规章十分重要。这些规章对电子电器废弃物（如《关于报废电子电气设备指令》（Wast Electrical and Electronic Equipment, WEEE））、有害物质（如《关于限制电子电器设备中使用某些有害成分的指令》（Restriction of Hazardous Substances, RoHS））和寿命到期器件等都有严格限制[10-12]。

在纳米技术中，包括纳米封装在内，同时实现高性能和环境影响小显得日益重要。此外，为了保持国际竞争优势，产品的生产成本也要低。

下面将介绍一种既环保又经济的金属纳米颗粒制备方法。

6.3.1 液-固声化学反应

如上文所述，既环保又经济的制备技术在工业上显得日益重要。我们希望通过许多途径找到一种合成方法，这种方法应能够满足以下要求：这种方法所需的设备应便宜且用途广，而不是既昂贵又用途单一；在合成过程中，最好不产生废料和空气污染，且所用原料安全无毒；为了节约能源，合成尽可能在较低温度下进行（如室温）。

我们研发了一种能满足上述各种要求的新型金属纳米颗粒合成方法。这种新方法使用超声波清洁器作为多用途设备，使用金属氧化物（M_xO_y）和醇（C_xH_yOH）作为原料。由于金属氧化物并不溶于乙醇，液-固（乙醇-金属氧化物）相通过超声波进行搅动。

通过还原气体对原料进行热解，原料就能变为细粉末[13,14]。贵金属氧化物只需在空气中加热就能完全分解，即不需要强还原气体[15]。这种还原是清洁环保的，因为贵金属氧化物几乎都是无毒材料，且分解时只会产生氧气。这种方法的初始原料是贵金属氧化物和乙醇（Ethyl-alcohol, EtOH），都是低排放（Low Emission, LE）材料。

超声波清洁器是一种便宜的家用电器，金属氧化物和乙醇通常也是便宜且无毒的。化学工艺作为超声处理就是一种声化学工艺。一般而言，特定能量源的性质决定化学反应的过程。超声放射与传统能量源不同，具体体现在持续时间、压力及每个分子的能量上，而且在超声照射中能量和物质的相互作用是独特的。超声波的化学影响并非来自与分子的直接接触，而主要来自声空穴。这种声空穴能够产生和太阳表面一样高的温度，和海底深处一样大的压力[16]。利用一个电子超声波清洁器，就能获得一个这样的反应场所。

我们在液-固（乙醇-贵金属氧化物）悬浮液中利用超声波来合成贵金属纳米颗粒。这种合成技术十分简单。只需将乙醇和贵金属氧化物放入一个烧杯，然后使用超声波放射即可（见图6.4）。当液-固悬浮液被超声波放射后，贵金属氧化物就会还原成纳米颗粒。



$$M_xO_y \xrightarrow[\text{乙醇、超声波照射}]{} \text{金属纳米颗粒} + O_2 \uparrow \Delta G \quad (6.1)$$

在合成过程中，超声波照射十分重要。液体中空穴的形成是由于声波穿过液体时在液体内部形成的应力[17-19]。气泡形成后，继续照射超声波，则气泡受到声波所引起的应力的作用，会使气泡内充满水蒸气和其他气体，然后气泡发生内破裂现象。内破裂现象是声化学工艺的显著特点，每个内破裂气泡都可以看成是压力为几百个大气压的高温热区。高温热区反应可视作直接还原反应，反应过程中，由空穴形成的热区会还原金属氧化物。这个还原反应中，乙醇也很重要。乙醇能加速声化学反应，而且能防止金属再氧化。金属颗粒在溶液的热区中形成晶核，然后长大、稳定。

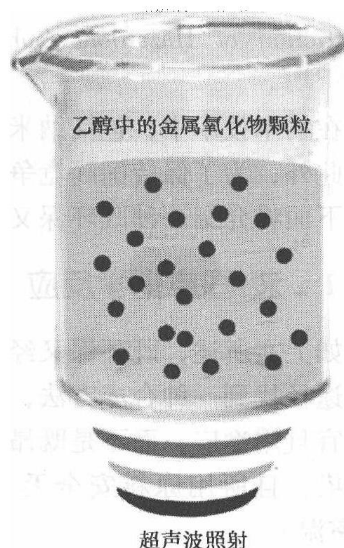


图6.4　声化学反应实验

吉布森自由能（ΔG）是一个热力学势能，因而是热力系统的一个状态函数[20,21]。考虑化学反应时，它是最基本的概念。

在这个反应中，金属氧化物的 ΔG 越小，则反应越容易发生。与碱金属氧化物相比，贵金属氧化物的 ΔG 十分小。所有贵金属氧化物中，金氧化物的 ΔG 最小。

图6.5所示的透射电子显微镜图展示了通过合成法制得的银纳米颗粒产物及其尺寸分布。这些银颗粒的尺寸均约1nm。采用聚乙烯基吡咯烷酮（Polyvinyl Pyrrolidone，PVP）对银颗粒进行处理后，银纳米颗粒的尺寸会发生改变。当尺寸大约为400nm时，紫外线的吸收达到峰值。它的吸收波段相当于银纳米颗粒表面的等离子共振吸收波段。改变银颗粒的尺寸，吸收峰值也改变。当银颗粒的尺寸达到纳米尺寸时，其熔点明显降低了。这些合成的银纳米颗粒在约100～150℃温度下就会发生熔化和烧结现象。采用这种合成技术，就能合成成本低、环境影响小的低温纳米引线。图6.6所示的透射电子显微镜图展示了通过声化学合成法制得的铂颗粒。与银不同，铂不需要分散剂即可合成颗粒，因此可预计铂纳米颗粒会有表面效应。

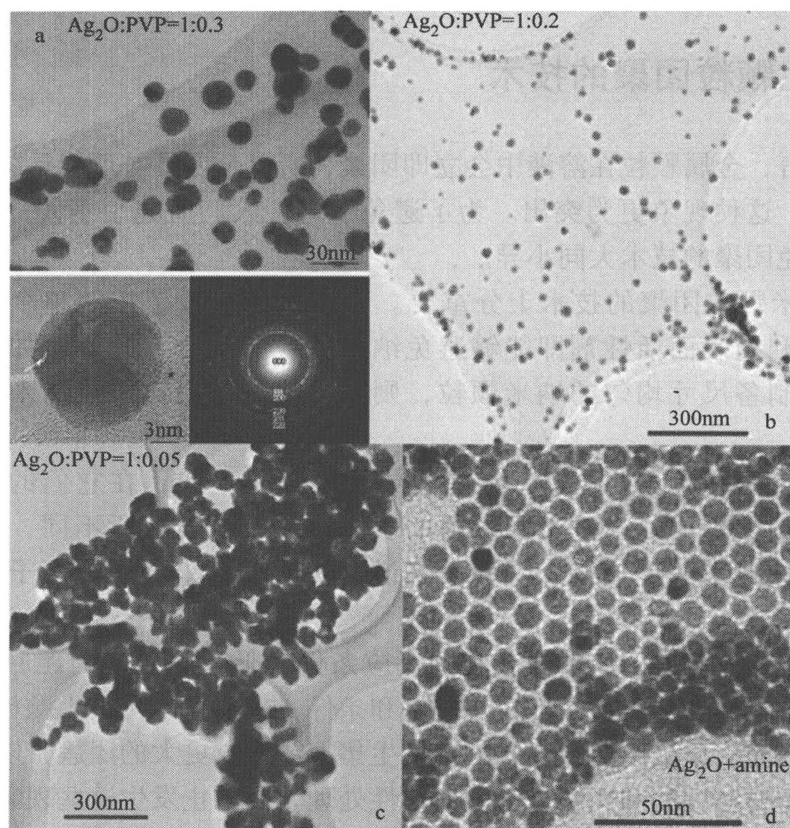


图 6.5　液-固声化学法制备的银颗粒透射电子显微镜图

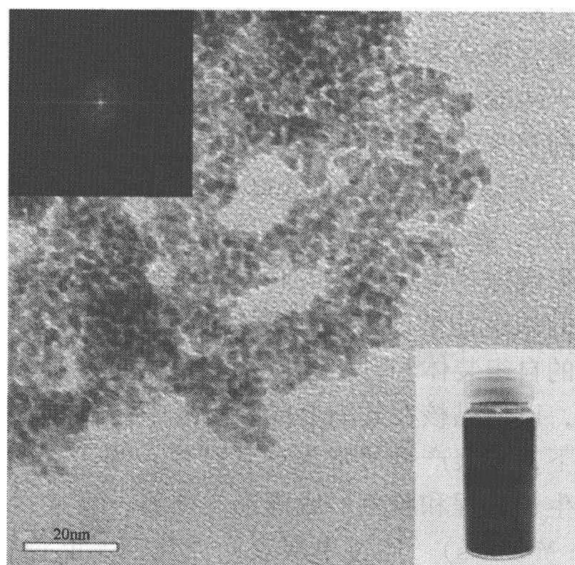


图 6.6　通过液-固声化学法制备的铂纳米颗粒透射电子显微镜图

6.4 避免颗粒团聚的技术

一般而言，金属颗粒在溶液中会立即团聚，所以金属颗粒可能是疏水性的。对于纳米颗粒，这种现象更为突出。为了避免团聚，人们研究了不同的表面改性方式。各种避免团聚的技术大同小异。

避免纳米颗粒团聚的技术十分重要。人们已经掌握了控制单个纳米颗粒尺寸的技术，利用表面活性剂即能够避免纳米颗粒的聚合。此外，如果通过表面活性剂能够制备尺寸均匀的纳米颗粒，则有可能制备出自组装纳米单层和超晶格结构。

这些技术的共通之处在于，在颗粒或团簇团聚之前，在它们的表面形成一层表面活性剂覆盖层。虽然不同材料的表面改性技术会有所不同，但这里介绍的是表面改性技术的一般概念。一般来说，对于制备小颗粒和原子团簇，过饱和非常重要。

举例来说，低浓度的原料和温和的反应条件（低温、温和的还原剂等）对纳米颗粒的制备是重要的。但是，仅有过饱和条件，也不能制得纳米颗粒。因为颗粒团和颗粒的表面性质极度活跃，颗粒会发生集聚或形成更大的团簇，以使其自身稳定。因此，需要对颗粒和团簇进行表面改性处理，以防止发生这些现象。

到目前为止，不同的材料和技术已被用来实现表面改性和制备胶体。其中一种胶体制备技术是利用表面活性剂和保护聚合物来制备胶束。

通过在制备过程中添加一种起保护作用的亲水聚合物，能制备分散有纳米颗粒的溶液。这样，亲水聚合物成为胶体的保护介质。亲水聚合物是一种表面活性剂，它们通常是由两性分子构成的有机化合物，这意味着它们既含亲水基又含疏水基。因此，它们在有机溶剂和水中的溶解度都比较大。

胶束（Micelles） 当溶液中金属的浓度低于临界胶束浓度（Critical Micellar Concentration，CMC）时，表面活性剂成为一种浓度高于 CMC 的强烈电解质。这种情况下形成，单体会形成球状聚集物，人们把这些球状聚集物称为胶束。

增加表面活性剂的浓度能够改变金属颗粒的尺寸和形态[22,23]。从颗粒生长方面来看，表面活性剂的自组装体和自然介质有一些相同之处。对两者而言，颗粒的长大需要过饱和介质，以使晶核在其中形成。溶液中，表面活性剂分子自组装以形成集聚物。在低浓度下，集聚产物通常为球状胶束；当表面活性剂的浓度增加时，胶束会长大。胶束的生长过程和胶束形成理论的预测一致。

逆胶束（Reverse Micelles） 通过单层表面活化剂，能稳定逆胶束。最出名的表面活性剂是磺基丁二酸二化钠（Na（AOT））[23]。除了作为表面活性剂和保护性聚合物，它也会在非聚集态无机物的表面形成二氧化硅覆盖层，同样也有防止无机物集聚成簇的技术[3]。

6.4.1 金属纳米颗粒膏状物的表面活性剂

制备各种各样的纳米颗粒时，选择金属纳米颗粒膏状物的活性剂是最难的步骤之一。

对金属纳米颗粒，表面活性剂不仅需要能有效地避免颗粒团聚，还需避免颗粒表面的氧化。金属纳米颗粒的表面比陶瓷粉末或者微米级金属粉末的表面更活跃，因此它们更容易被氧化（除了金纳米颗粒）。

再者，对于金属纳米颗粒，引燃氧化具有危险，尤其在没有表面活性剂的情况下更是如此。然而，就制备膏状物而言，仅仅避免团聚和氧化是不够的。

对于纳米颗粒膏状物，我们渴望它有烧结和导电的性质。具体来说，表面活性剂需要能够在低温下分解，并能阻碍纳米颗粒的烧结。

更进一步地，我们要求它能在高温下分散金属纳米颗粒。

因此，对金属纳米颗粒膏状物的表面活性剂的要求极高。对金属纳米颗粒膏状物，其表面活性剂的性能要求如下：

1）能避免金属颗粒的团聚和成簇；

2）能避免金属颗粒氧化；

3）低温时能溶解；

4）能分散高浓度的金属纳米颗粒；

5）能大规模生产。

金属纳米颗粒膏状物的表面活性剂必须满足上述要求。

在纳米颗粒的制备中，已经使用了多种表面活性剂，许多论文也报道了这些表面活性剂。但是，没有一种已报道的表面活性剂能满足上述所有条件。再者，表面活性剂的性能是通过与溶剂的相互作用显现的，仅仅讨论表面活性剂的影响是不合适的。当然，许多表面活性剂是商业秘密，故尚无公开的论文或是专利等资料。

无论如何，在这个领域懂得技术诀窍非常重要，金属纳米颗粒膏状物必须依据扩散性质、烧结性质和电气性质来做全局判断。

6.5 总结

本章我们介绍了不同的金属纳米颗粒制备技术。现在，金属纳米颗粒可以比较容易地制备了。然而，制备金属纳米颗粒膏状物十分困难，见6.4.1节所列的1）~5）。

而且，电子设备中的金属纳米颗粒膏状物所引起的环境问题也很严峻。使用金属纳米颗粒的互连技术，是现在的研究热点[24,25]。

对纳米尺度的互连和低温印制而言，使用金属纳米颗粒的效果很好[26,27]，特别是使用金属纳米颗粒的喷墨导线。与过去的技术相比，它有许多优点，如在废液

问题方面，以及种类多和可按需求进行小产量生产等。在化学方法中，一般通过含硝酸盐、氯化物、碳酸盐、氰化物或其他物质的离子溶液来生产金属纳米颗粒。它的原料和还原剂是有毒的，而且在制备过程会产生污染。并且，在制备完成后，NO_3^{2-}、Cl^-、CN^-等有毒离子会残留在制备溶液中。这些溶液需要进行处理，因为这些离子是产生酸雨、温室效应及有毒气体等环境问题的来源。因此，纳米颗粒的制造商必须十分小心地处理这些溶液，而且必然要承担高昂的处理成本。

在实际使用中，成本很重要；对于金属纳米颗粒膏状物，不仅要求性能高，而且要求生产成本和使用成本都比较低。

致谢

通过日本新能源和工业技术发展组织，本章第6.3.1节的内容获得了日本工业技术研究计划（2005）的支持。

参考文献

1. Pileni, MP (1993) Reverse micelles as microreactors. J. Phys. Chem., 97:6961–6973
2. Buffet, P, Borel, JP (1976) Size effect on the melting temperature of gold particles. Phys. Rev. A, 13(6):2287–2298
3. Mulvaney, P (2001) Not all that's gold does glitter. MRS Bull., 26(12):1009–1014
4. Gleiter, H (1990) Nanocrystalline materials. Prog. Mater. Sci., 33:233–315
5. Granqvist, C, Buhrman, R (1976) Ultrafine metal particles. J. Appl. Phys., 47:2200–2207
6. Hahn, HW et al. (1988) Ceramic powder science. In: Messing, GL et al. (eds) Ceramic Transaction, vol. 1, Part B. American Ceramic Society, Westerville, p 1115
7. Antony, LVM, Reddy, RG (2003) Processes for production of high-purity metal powders. JOM, 55(3):14–18
8. Hayashi, Y et al. (2005) Ecodesigns and applications for noble metal nanoparticles by ultrasound process. IEEE Trans. Electron. Packag. Manuf., 28:338–343
9. Hayashi, Y, Niihara, K (2004) Ceramics nanocomposite. Eng. Mater., 52:50–51
10. Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on waste electrical and electronic equipment (2003)
11. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (2003)
12. Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council of 18 September 2000 on end-of-life vehicles (2000)
13. West, AR (1984) Basic Solid State Chemistry. Wiley, New York
14. Mizuta, S, Koumoto, K (1996) Materials Science for Ceramics. University of Tokyo Press, Tokyo
15. Hayashi, Y et al. (1999) Mechanical and electrical properties of ZnO/Ag nanocomposites. In: Singh JP et al. (eds) Advances in Ceramic Matrix Composites IV: Ceramic Transaction, vol. 96. American Ceramic Society, Westerville, pp 209–218
16. Crum, LA (1995) Bubbles Hotter than the Sun. New Sci., 146:36–40
17. Luce, JL (1994) Effect of ultrasound on heterogeneous systems. Ultrason. Sonochem., 1:S111–S118
18. Suslick, KS (1990) Sonochemistry. Science, 247:1439–1445
19. Suslick, KS, Price, GJ (1999) Applications of ultrasound to materials chemistry. Annu. Rev.

Mater. Sci., 29:295–326
20. Perrot, P (1998) A to Z of Thermodynamics. Oxford University Press, London
21. Reiss, H (1965) Methods of Thermodynamics. Dover, New York
22. Bronstein, L, Antonietti, M, Valetsky, P (1998) Nanoparticles and Nanostructured Films. Wiley-VCH, Weinheim
23. Pileni, MP (1998) Nanoparticles and Nanostructured Films. Wiley-VCH, Weinheim
24. Suganuma, K (ed) (2006) Ink-Jet Wiring of Fine Pitch Circuits with Metallic Nano Particle Pastes. CMC, Tokyo
25. Nanoparticle Industry Review (2005) BCC Research, Stamford
26. Murata, K et al. (2005) Super-fine ink-jet printing: toward the minimal manufacturing system. Microsyst. Technol., 12:2–7
27. Fuller, SB et al. (2002) Ink-jet printed nanoparticle microelectromechanical systems. J. Microelectromech. Syst., 11:54–60

第 7 章　纳米颗粒高 k 值介电复合材料：机遇与挑战

Jiongxin Lu，C. P. Wong

7.1　简介

人们不断要求电子产品和封装小型化，并且功能更强、性能更好、费用更低，这驱使研究人员不断寻求新奇独特的系统集成方案，如系统芯片（SoC）和系统级封装（SiP)。尽管使用这些方法使得集成度很高，但分立的无源元件（电阻器、电容器、感应器）依然很多。在一个典型的微电子产品中，约有 80% 的电子元器件是无源元件，这些无源元件不能增加增益或执行开关功能等电路性能，但是这些表面安装的分立无源元件却占据印制电路/印制线路板（PCB/PWB）超过 40% 的表面面积，占去制造过程中高达 30% 的钎焊接头和高达 90% 的元件安置位置（此处数据与第 9 章数据因来源不同而有出入。——译者注）。嵌入式无源技术，作为分立无源的一种替代方法，能够解决分立无源带来的问题，如基板空间、成本、加工、装配时间和产量。图 7. 1 所示为一种集成式无源技术的示意图，这种技术通过把电阻器和电容片集成到多层基板内而实现无源元件[1-2]。

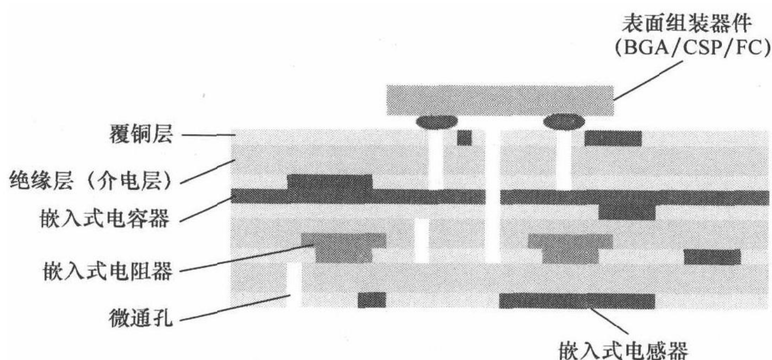


图 7. 1　嵌入式无源元件被集成在多层基板中

通过从基板表面移除这些分立的无源元件并将它们植入基板的内层。嵌入式无源技术不仅能够减小这些元件的尺寸和重量，还有许多其他益处，如增加可靠性、提高性能、降低成本。这驱使研究人员在过去十年间对这项技术进行了大量的研究和探索。例如，1999 年，美国国家标准与技术研究院（National Institute of Stand-

ards and Technology，NIST）及其工业合作伙伴开展了先进嵌入式无源技术（Advanced Embedded Passives Technology，AEPT）计划。这一计划旨在为电路基板中的嵌入式无源元件开发所需的材料、设计和工艺技术。

然而，由于材料和工艺问题，嵌入式无源技术到现在还没有在电子封装领域实现商业化。因此，为实现嵌入式无源技术的商业化应用，必须发展制造工艺、电气性能和机械性能都满足要求的材料[3,4]。要实现真正地应用，材料必须具有高介电常数（即 k 值高）和低介电损耗。

本章将回顾和讨论应用于嵌入式电容器的高 k 值聚合物复合材料的研究和发展。更具体地，我们讨论的是具有高介电常数和低介电损耗的、基于纳米颗粒的介电复合材料。

7.2 介电机制

7.2.1 电容、介电常数和极化作用

电容量 C 用于度量电容器能存储电荷能力的大小。电容量 C 和相对介电常数 ε_r的关系如下：

$$C=\frac{\varepsilon_0\varepsilon_r A}{t} \tag{7.1}$$

式中，ε_0为真空的介电常数（8.854×10^{-12}F/m）；A 为电导体面积；t 为介电层的厚度；ε_r为介电层的相对介电常数。显然，在一个给定空间中，相对介电常数越大，电容越大。因此，为了实现电容元件的小型化，设计嵌入式无源元件时，应优先选择介电常数高的材料。

介电材料能够存储能量是由于极化作用，即电场导致电荷分离并有序排列。极化作用有几种机制，如图 7.2 所示。理论上，介电常数是一个与频率、温度、电压和时间等无关的常量。然而，每种极化机制都有一个特有的松弛频率。因此，大多数材料的 k 值会随频率改变而变化，因为当频率变高时，较慢的极化机制无法响应和推动介电存储。对于不同类型介电材料，其 k 值会随温度、偏置电压、杂质度和晶体结构等的改变而不同程度地出现变化[1,5]。

7.2.2 介电损耗

介电损耗是度量电容器在交流电压下运行时电容器电介质能量损失的参数，它是材料的固有特性，不随电容器的几何形状而改变。介电损耗常表示为损耗因数（tanδ 或 Df），定义为

$$\tan\delta=\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}+\frac{\sigma}{2\pi f\varepsilon'} \tag{7.2}$$

式中，ε'、ε''和σ分别为介电常数的实部、虚部及材料的电导率；f为交流电压的频率。

一般而言，介电损耗由扭曲损失、偶极损失、界面损失和传导损失构成。扭曲损失与电子及离子的极化机制有关。界面损失来自因填料诱导而过度极化的界面，尤其是交变电场中原子或分子的运动或旋转。传导损失来源于材料的直流电导率，它代表了电荷在介电材料中的实际流动。

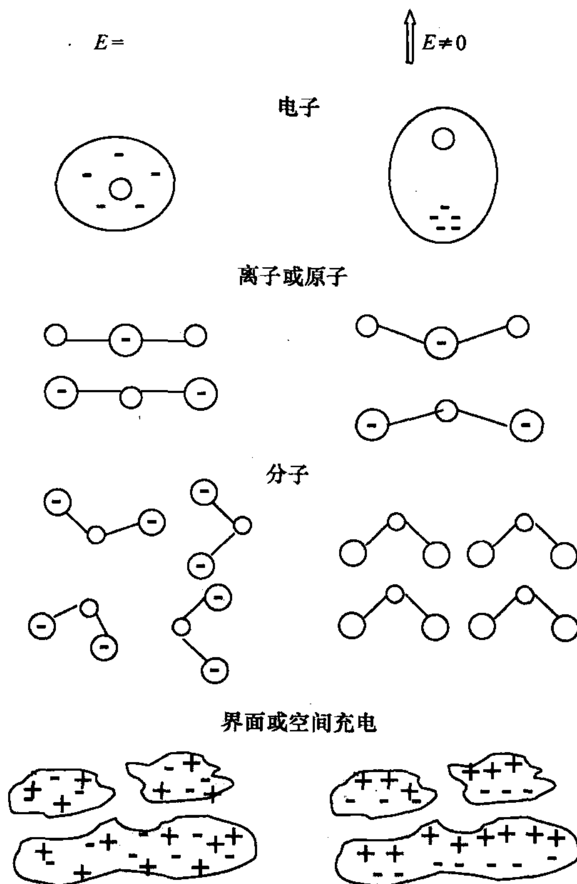


图 7.2　四种主要的极化机制

介电材料的能量损失与介电损耗因数成比例，关系如下：

$$W \approx \pi\varepsilon'\xi^2 f\tan\delta \tag{7.3}$$

式中，ξ为电场强度；f为频率[6]。因此，降低介电损耗，就能减少能量损耗和信号损耗，对于高频应用更是如此。一般认为损耗因数小于0.1%是很低的，而5%就是高的[1]。无线电应用中，一般将损耗因数设计得十分低，以避免信号损耗，但是在能量存储应用中（如解偶）可将损耗因数设计得较高。

7.3　高 k 值介电材料的选择

介电理论说明，为实现嵌入式电容器的实际应用，介电材料必须满足两个最重要的因素：高介电常数和低介电损耗。因此，为了满足严格的材料要求，人们花费了大量的精力来研究和发展高 k 值介电材料。

7.3.1　铁电陶瓷材料

起初，铁电陶瓷材料，如钛酸钡（$BaTiO_3$）、钛酸锶钡（$BaSrTiO_3$）、锆钛酸铅（$PbZrTiO_3$）等，被用作解偶电容器的介电材料。这是因为这种材料的 k 值很高[1-7]。然而，它烧结过程要求的温度很高（>600℃），所以在低成本有机 PCB 行业的嵌入式电容器应用中，不适宜采用这种材料。

7.3.2　铁电陶瓷-聚合物复合材料

高 k 值铁电陶瓷-聚合物复合材料作为一种主要的候选材料已被积极研究。采用这种方法是为了结合聚合物和铁电陶瓷的优点。聚合物的优点是能满足低成本有机基底加工的要求，即加工温度低、机械加工具有柔性和成本低。铁电陶瓷的优点是有合适的介电性质[3,4,8-14]。

然而，这些高 k 值复合材料的应用也面临着一些挑战，如介电常数有限、粘附强度低和工艺性能差。典型的陶瓷-聚合物复合材料是 0~3 号复合材料，这表示在连续的立体聚合物基体中，陶瓷填料的分布是不连续的。由于聚合物基体的 k 值低（一般在 2~6 范围内），大多数陶瓷-聚合物复合材料的 k 值在室温下至今依然低于 100。通过选用 k 值相对较高的聚合物做基体，能有效地提高聚合物-陶瓷复合材料的 k 值，这是因为聚合物基体的 k 值对最终复合材料的 k 值有很大的影响[4,12]。

例如，聚乙烯（偏二氟乙烯-三氟醚乙烯）(简称 P（VDF-TrFE）) 共聚物（一种松弛铁电物质），放射处理后在室温下有相对较高的 k 值（将近 40）[15]。Bai 等人[4]配制的复合材料 Pb（$Mg_{1/3}Nb_{2/3}$）O_3-$PbTiO_3$/P（VDF-TrFE），其 k 值超过 200。Rao 和 Wong[16] 报道了一种铌酸铅镁-铌酸镁（PMN-PT，900nm）+ $BaTiO_3$（50nm）/高 k 值环氧系统（实际 k 值为 6.4）的复合材料，其 k 值为 150 左右，因为基体中含有体积分数高达 85% 的陶瓷填料。

但是，有机基体中陶瓷粉末的含量过高也会导致陶瓷-聚合物复合材料实际应用的技术障碍。这是因为填料含量过高会导致有机基体中填料的分布不均，而且由于聚合物含量少，电容器元件与 PCB 的其他层间几乎没有粘合作用。

7.3.3　导电填料-聚合物复合材料

导电填料-聚合物复合材料是另一种面向下一代微电子封装中的积分电容器应

用的超高 k 值材料，它是一种基于渗透理论的导体-绝缘体复合材料[17]。对于导电填料-聚合物复合材料，在接近渗透阈值时它的有效电气性质由标度理论决定，可用以下三式描述[18]：

$$\sigma = \sigma_M (f - f_c)^t, f > f_c \tag{7.4}$$

$$\sigma = \sigma_D (f_c - f)^{-q}, f < f_c \tag{7.5}$$

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_D}{|f - f_c|^q} = \varepsilon_D \left(\frac{\sigma_M}{\sigma_D}\right)^s \tag{7.6}$$

式中，σ_M和σ_D分别为导电填料的电导率和聚合物的电导率；f和f_c分别是聚合物基体中导电填料的浓度和渗透阈值浓度；q、s、t为度量常数，与材料性质、微观结构及导电填料-聚合物的界面连接性有关[18]。当导电填料的浓度接近（但不超过）渗透阈值时，导电填料-聚合物复合材料可以得到超高 k 值。在物理上，可以用一个面积大、厚度小的“超级电容器网络”来解释这种现象：当金属浓度接近渗透阈值时，许多导电团簇彼此接近，但是它们又被介质材料薄层分离。有时，金属-绝缘体复合材料的有效介电常数能比绝缘聚合物基体的有效介电常数高 3 到 4 个数量级。此外，与在聚合物基体中加入高介电常数颗粒的传统方式相比，这种渗透方式对填料的体积浓度要求低得多。因此，相比于常规陶瓷-聚合物复合材料，这种材料有许多优势，尤其是超高 k 值和均衡的机械性质（包括粘合强度在内）。不同的导电填料，如银、铝、镍和炭黑，已经被用来制备导电填料-聚合物复合材料或三相复合材料渗透系统[17,19-24]。

尽管报导称导电填料-聚合物复合材料在渗透阈值处有高 k 值，但是它们还不被认作是嵌入式电容器应用的有效材料，因为这些材料的介电损耗因数很高。据 Dang 等人[25] 的报道，掺锂氧化镍/聚偏二氟乙烯（LNO/PVDF）复合材料在 100Hz、浓度等于渗透阈值（f_c = 0.10）时，有效 k 值约为 290。半导体填料的导电特性对半导体-聚合物复合材料的电气性质和渗透阈值也有重要影响。下面将讨论控制介电损耗的其他方法。

7.4 采用纳米颗粒的介电材料

最近几年，研究人员在探索纳米颗粒的合成和应用上做出了巨大努力。由于纳米颗粒的纳米尺寸和超大的表体比，它们具有独特的物理性质和化学性质。纳米颗粒独特的电气性质、磁性及介电性质，以及聚合物良好的工艺性能与机械性能，使得基于纳米颗粒的聚合物复合材料有潜力满足现在和未来的技术要求[26]。

此外，纳米尺寸颗粒是高 k 值介电合成材料的首选，因为它们能使介电薄膜更薄，从而实现更高的电容密度。因此，近来越来越多的陶瓷纳米颗粒、金属纳米颗粒甚至是有机半导体纳米颗粒，被用来制备高 k 值介电材料。

7.4.1 基于陶瓷纳米颗粒的介电复合材料

在过去的十年里，研究人员付出了巨大的努力来开发陶瓷-聚合物复合材料(0-3 号

复合材料)，但是所用的陶瓷填料颗粒大多数是微米级的。尽管需要填料颗粒的尺寸较小，以获得薄的介电薄膜来增加电容密度，但是极其细小的陶瓷纳米颗粒则可能导致晶体结构从正方晶（tetragonal）改为立方晶（cubic）或赝立方晶（pseudocubic），使得介电常数变低。一般而言，陶瓷颗粒的正方性（tetragonality）随颗粒尺寸的减小而减小，介电常数也随之减小。Uchino 等人[27]和 Leonard 与 Safari[28]发现，$BaTiO_3$ 粉末的尺寸降至约 100nm 或 60～70nm 时，它的正方性完全消失。Cho 等人[14]分别用平均粒度在 916nm（P1）和 60nm（P2）的颗粒分别制备了 $BaTiO_3$/环氧树脂复合材料嵌入式电容器薄膜（Embedded Capacitor Film，ECF）。结果发现，用 P1 制得的 ECF 的 k 值比用 P2 制得的 ECF 的 k 值高。因此，用单峰粉末制备高 k 值的 ECF 时，粗颗粒比细颗粒更有用。但若是采用双峰粉末，则细纳米颗粒通过最大化组装密度和移除介电薄膜中的空隙和微孔，能有效地提高 k 值。通过这两种不同尺寸的 $BaTiO_3$ 粉末所制备的 ECF，在频率为 100kHz 时介电常数约为 90。

7.4.2　基于导体或半导体纳米颗粒的介电复合材料

导体或半导体-绝缘体渗透系统在接近渗透阈值时介电常数激增，这使得研究人员有兴趣开发导体或半导体填料-聚合物复合材料，作为嵌入式电容器应用的候选材料。尤其是导体填料/聚合物纳米复合材料更被认为有希望满足嵌入式电容器的材料要求。然而，这种材料的介电损耗难以控制，因为当纳米颗粒的浓度接近渗透阈值时，这些高导电颗粒极易在复合材料中形成导电通路。因此，在实际应用中，高介电损耗和狭窄的处理途径困扰着金属/聚合物复合材料。为了解决导体填料-聚合物复合材料的这些问题，当前的许多研究工作都专注在如何控制该复合材料的介电常数。

7.4.2.1　分布影响

要求纳米颗粒在纳米复合材料中均匀分布，是因为在聚合物基体中多颗粒的聚集会导致材料的电气性质或机械性质不满足需要。因此，无论是在工业界还是学术界，复合材料中纳米填料颗粒的分布都是研究热点。然而，当前生产的许多纳米复合材料介电材料，难以同时满足填料颗粒均匀分布和介电性能重现性好这两项要求。这是因为复合介电材料的介电性质依赖纳米填料颗粒的分布。Zhang 等人[29]通过把 CuPc 低聚物（一种 k 值高达 10^5 的有机半导体）作为高 k 值填料分散在 P（VDF-TrFE）基体中，获得了一种介电复合材料。这种复合材料在低电场、1Hz 频率下，k 值为 225，损耗因数为 0.4。其高介电损耗是由于电子在分子间大范围跳跃所致。Wang 等人[30]采用化学方法进一步改善了 CuPc 与 P（VDF-TrFE）基体的结合，从而改进了 CuPc 在聚合物基体中的分布。与简单混合的方法相比，在改善结合后的样本中，CuPc 低聚物颗粒的尺寸相对一致，都在 60～120nm 范围内，比简单复合材料中颗粒尺寸小 5 倍左右。此外，其介电损耗减小，且介电常数随频率的分散减弱。

7.4.2.2　表面活性剂层影响

在纳米颗粒合成期间覆盖在颗粒表面的表面活性剂层，能充当阻挡层以阻止导

电通道的形成，从而控制介电损耗。据 Qi 等人[19]的报道，在频率为 1kHz 时，银体积比为 22% 的银/环氧树脂复合材料的 k 值达 308，而介电损耗相对较低，损耗因数为 0.05。银颗粒大小为 40nm，其表面涂有一薄层含氢硫基丁二酸（mercapto-succinicacid），随机分布在聚合物基体中。如图 7.3 所示，该材料的 k 值和介电损耗随银颗粒的浓度增加而增加，直到银颗粒的体积分数达 22%，超过这点之后 k 值减小。这不是由于电的传导所致，而是由银颗粒的表面活性剂层和溶剂残留引起的空隙所造成的，在银含量很高时更是如此。因此，观察到的最高 k 值并不与渗透阈值对应，表面活性剂覆盖层阻止了导电填料网络的形成。

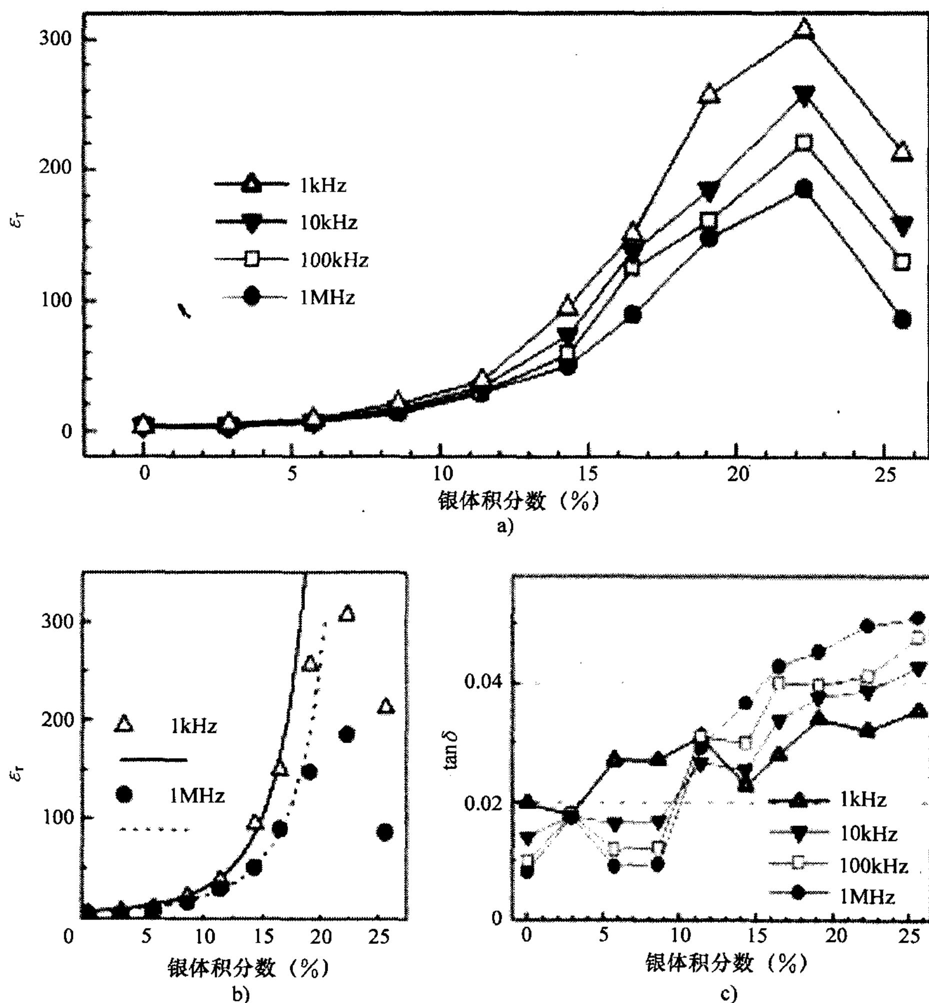


图 7.3 k 和损耗因数取决于银的体积分数和频率[19]

7.4.2.3 金属纳米颗粒的库仑阻塞效应

库仑阻塞（Coulomb Blockade，CB）效应是利用金属纳米颗粒的独特性质来控制导电填料/聚合物复合材料的介电损耗。

银颗粒通过初态银的还原反应在环氧树脂基体中原地合成。研究人员发现，初态银上的覆盖剂（Capping Agent，CA）及覆盖比率，对纳米复合材料中合成的银颗粒的尺寸及尺寸分布有巨大影响。在复合材料中，银纳米颗粒明显有两种尺寸范围；覆盖剂浓度更高的复合材料，银纳米颗粒的尺寸分布范围更窄，如图 7.4 所示。

银/CB/环氧树脂复合材料是通过混合在原地形成的纳米银/环氧树脂复合材料和 CB/环氧树脂复合材料而制得的。如图 7.5 所示，随着银/CB/环氧树脂复合材料中原地形成的银纳米颗粒含量的增加，复合材料的介电常数 k 增加，耗散因数（Dssipation-factor，Df）减小。纳米复合材料 k 值的显著增加，是由于电荷在基于界面极化的复合材料的扩展表面上累积。介电损耗的减小可能是由于银颗粒的库仑阻塞效应。众所周知，库仑阻塞效应是对金属纳米颗粒的一种量子效应。更详细地说，介电损耗表现为电荷在介电材料中的流动，超小尺寸的银纳米颗粒提高了隧穿电子的充电能，并会抑制电荷通过小金属量子岛转移，因而减少了介电损耗。

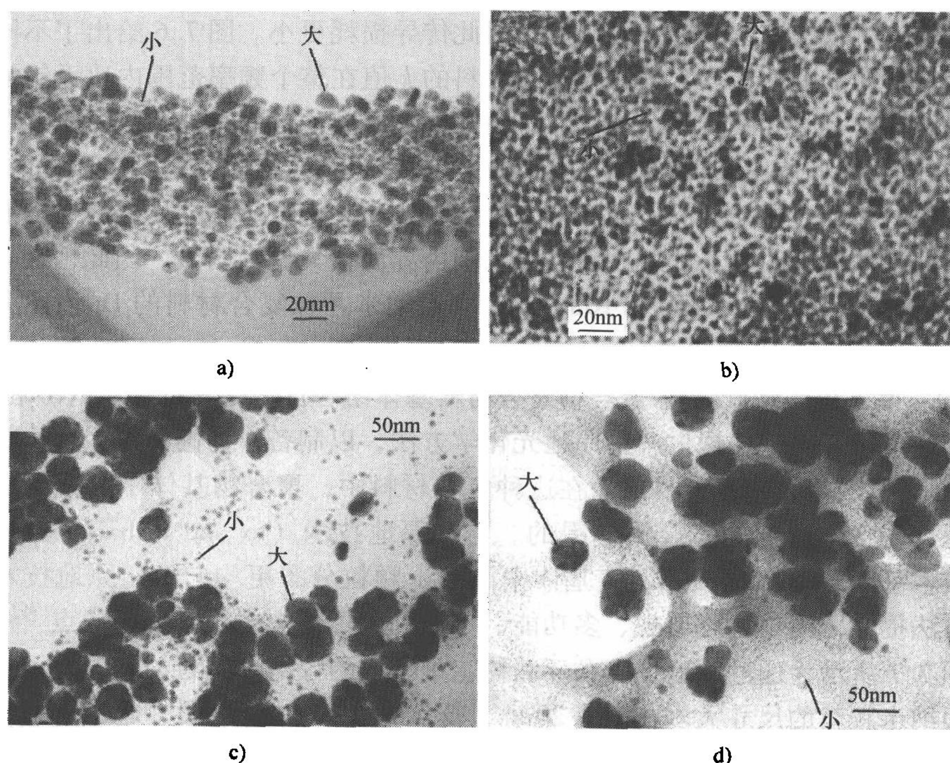


图 7.4　含有覆盖剂时，银/环氧树脂复合材料的透射电子显微镜图

（R 为［CA］与［初态银］之比）[20]

a）$R=1$　b）$R=0.6$　c）$R=0.4$　d）$R=0.2$

纳米复合材料中纳米颗粒的尺寸、尺寸分布及含量对纳米复合材料系统的介电性质有重大影响。银纳米颗粒尺寸更小、尺寸分布更窄、覆盖剂的含量更高，则库

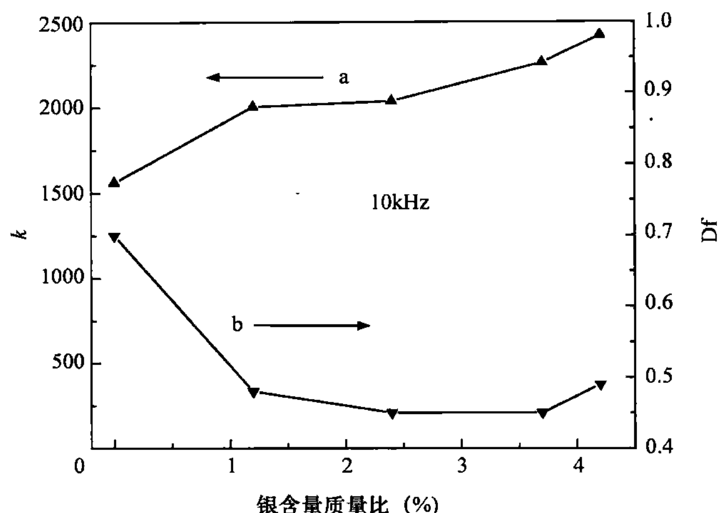


图7.5 10kHz 时，银纳米颗粒含量不同时 k 和 Df 的变化情况

仑阻塞效应所致的单电子隧穿更明显，因此传导损耗更小。图 7.6 给出了不同频率下复合材料的介电性质。含银颗粒复合材料的 k 值在整个频率范围内比无银复合材料对照试样的 k 值大（见图 7.6a），而含银颗粒复合材料的 Df 减小只发生在低频范围内（图 7.6b 所示的 10kHz 和 100kHz）。或许可以这样解释，随着频率的增加，导电损耗占整个节电损耗的份额降低，因此在较高频率下金属纳米颗粒对抑制介电损耗的抑制效果不明显。此外，在高频范围内界面损失更为明显。因此，在较高频率下（图 7.6b 所示的 1MHz 和 10MHz），含银纳米颗粒复合材料的 Df 值比无银纳米颗粒复合材料的 Df 值更高。

7.4.2.4 高 k 值银纳米颗粒/聚合物复合材料基体结合自钝化导电颗粒的影响

在这个研究中，将探讨一种原地光化学方法，以制备作为高 k 值聚合物基体的金属纳米颗粒-聚合物复合材料。在这种复合材料中，聚合物基体中的金属纳米颗粒是通过光化学还原初态金属制得的。与非原地技术（ex situ techniques）相比，原地技术（situ techniques）能使基体中的纳米颗粒分布更均匀，而原地技术的光化学方法提供了简单、可再现、多功能、可选择及可更大规模合成等优点[31]。

图 7.7 所示为通过原地技术在环氧树脂中合成的银纳米颗粒的透射电子显微镜图。银纳米颗粒的尺寸大多在 15 ~ 20nm，低至 3 ~ 5nm。这表明，通过这种原地光化学还原反应能够在聚合物基体中获得超小尺寸、均匀分布、高浓度的金属纳米颗粒。

把自钝化铝颗粒加入已备好的银-环氧树脂纳米复合材料中，以进一步提高铝/环氧树脂复合材料的 k 值，同时保持相对较低的介电损耗。图 7.8 所示为铝/环氧树脂复合材料和铝/银-环氧树脂复合材料在频率为 10kHz 时不同含铝量下的介电性质。从该图可以看出，当铝含量相同时，铝/银-环氧树脂复合材料的 k 值比铝/

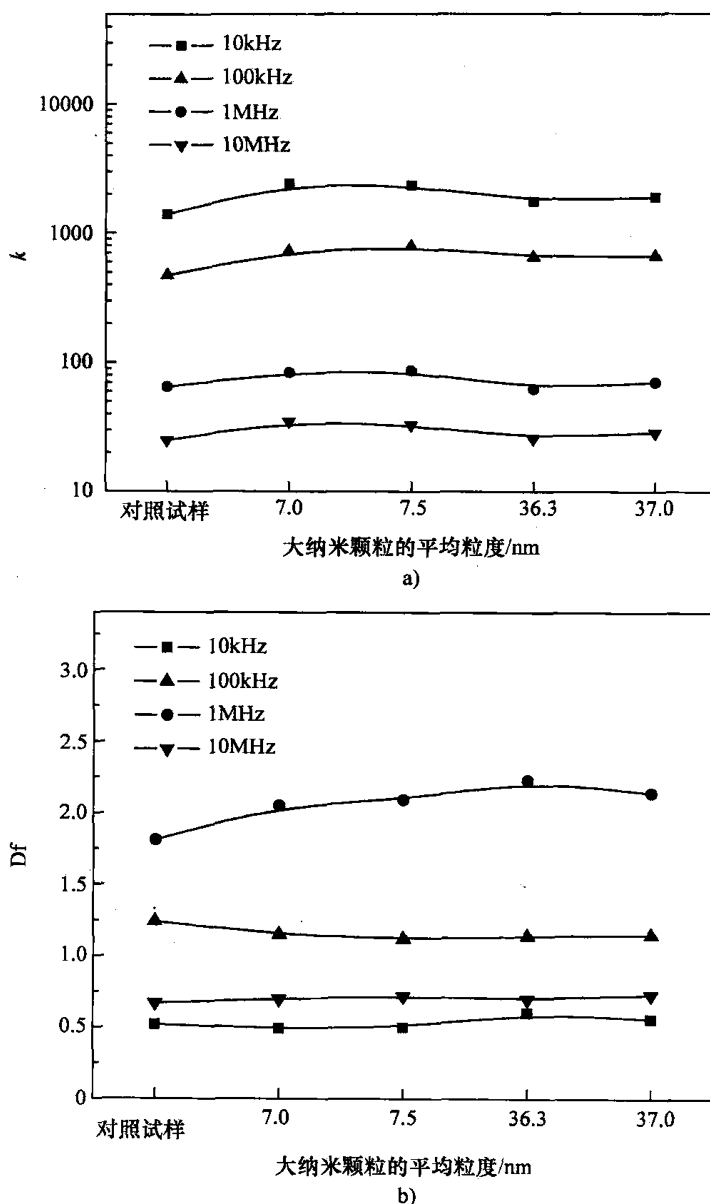


图 7.6　在不同频率下，银/CB/环氧聚酯复合材料中银纳米颗粒含量对 k 值和 Df 值的影响[20]

a）k 值　b）Df 值

环氧树脂复合材料的 k 值高 50% 以上。这说明通过光化学方法制得的原地形成的银-聚合物纳米复合材料能够用于高 k 值聚合物基体，来接纳不同的填料，如导电金属填料或铁电陶瓷填料，以满足高 k 值和相对低的介电损耗等要求[31,32]。

7.4.2.5　金属纳米颗粒表面改性的影响

通过有机分子对纳米颗粒进行的表面改性，被用来改变纳米颗粒的表面化学性质，进而改变纳米颗粒和聚合物基体间相互作用。通过表面改性一个薄层被成功地

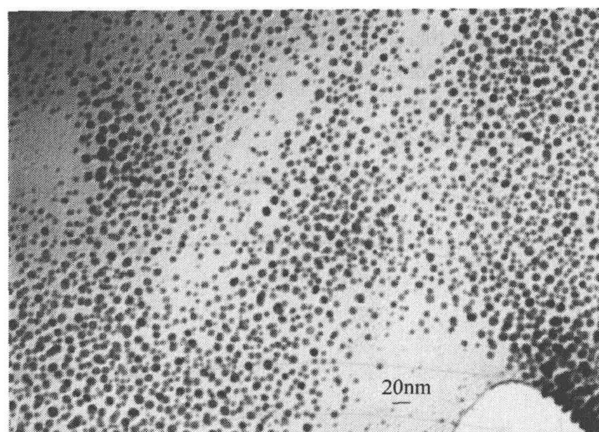


图 7.7 通过原地光化学还原反应方法在环氧树脂中合成的银纳米颗粒透射电子显微镜图[31]

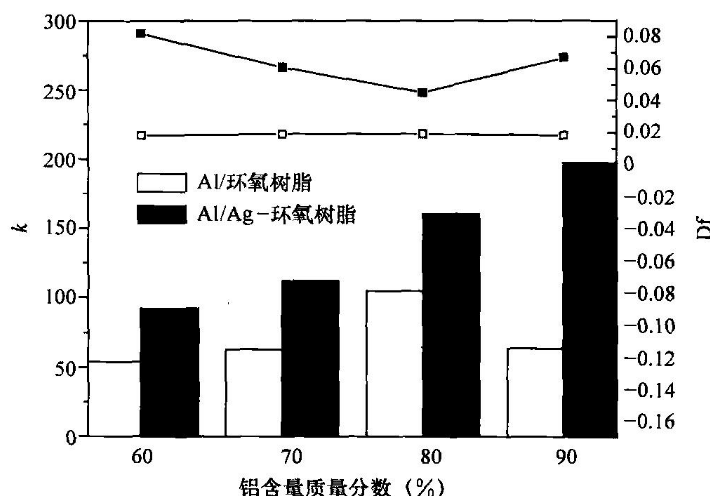


图 7.8 铝/环氧树脂复合材料和铝/银-环氧树脂复合材料在不同铝含量下的介电性质（10kHz）[31]

涂在纳米颗粒的表面上，表面改性纳米颗粒（Surface-Modified Nanoparticle，SMN）的完整图像如图 7.9 所示。

纳米颗粒表面的改性涂层能够减小介电损耗，提高电介质击穿强度。这是因为通过颗粒的表面改性，在纳米颗粒间形成一层电气阻碍层，它阻止金属颗粒直接接触。不同的表面改性条件，如表面改性剂类型、浓度或溶剂等，会影响表面改性的程度（这个影响过程非常复杂），而表面改性程度又会急剧改变 SMN/聚合物复合材料的 k 值和介电损耗值。因此，纳米颗粒的表面改性被认为能有效调整纳米颗粒表面和纳米颗粒与聚合物基体界面处的介电性质，从而获得具有特定性质的纳米复合材料[33,34]（见图 7.10）。

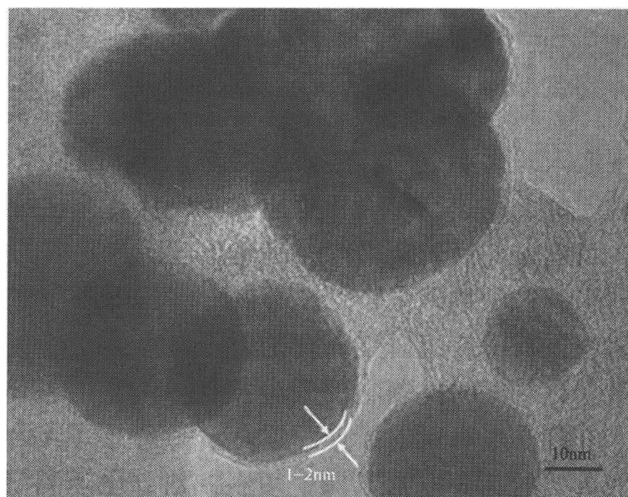


图 7.9 SMN 的高分辨率透射电子显微镜图[33]

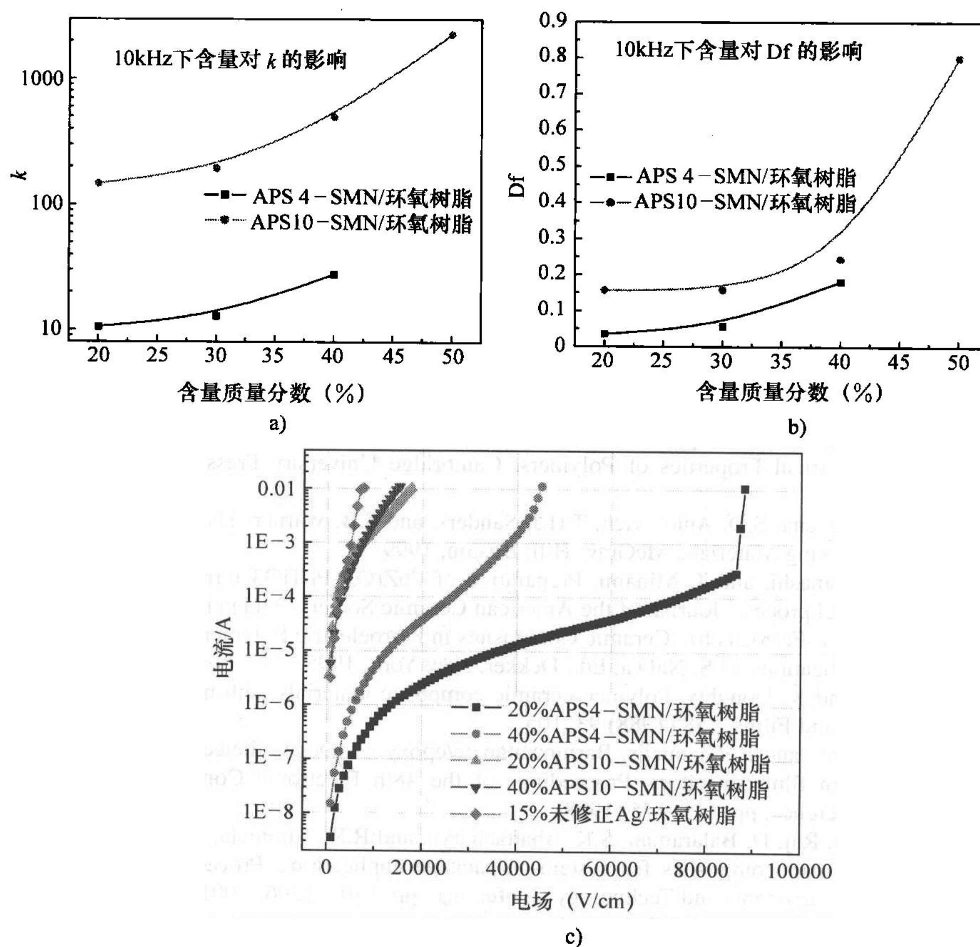


图 7.10 SMN 含量和改性程度不同时，SMN/环氧聚酯复合材料的介电性质

7.5 总结

一般而言，实现嵌入式无源应用，需要使用高 k 值介电材料，并要求它们具备高介电常数、低耗散因数、高热稳定性和易加工性，且要求它们在宽频带下有良好的介电性质。然而，目前人们尚未获得同时满足上述所有要求的完美材料。由于其独特的性质，基于纳米颗粒的纳米复合材料有潜力满足现在和将来的技术要求，并且人们已经对这些材料进行了广泛研究。理论预测表明，通过下列方法能使这些候选材料的介电常数最大化并同时抑制它的介电损耗，使它的整体性质进一步提高，以满足实际应用：①实现介电材料的最佳配置。对陶瓷-聚合物纳米复合材料而言，在聚合物基体中添加更多的高介电常数陶瓷填料；对导电填料-聚合物纳米复合材料而言，在聚合物基体中加入含量适当的导电填料，使填料的浓度接近渗透阈值。②改进介电材料的形态和结构，如填料尺寸和分布、封装、填料在聚合物基体中的分布。③采用适当的加工方法。④对填料进行表面改性，从而抑制介电损耗。

参考文献

1. R.K. Ulrich and L.W. Schaper, Integrated Passive Component Technology, Wiley-IEEE, New York, 2003
2. J. Prymark, S. Bhattacharya, K. Paik, and R.R. Tummala, Fundamentals of Microsystems Packaging, McGraw-Hill, New York, 2001
3. R. Gregorio, M. Cestari, and F.E. Bernardino, Dielectric behavior of thin films of beta-PVDF/PZT and beta-PVDF/BaTiO3 composites, Journal of Materials Science, 31 (1996) 2925–2930
4. Y. Bai, Z.Y. Cheng, V. Bharti, H.S. Xu, and Q.M. Zhang, High-dielectric-constant ceramic-powder polymer composites, Applied Physics Letters, 76 (2000) 3804–3806
5. A.R. Blythe, Electrical Properties of Polymers, Cambridge University Press, Cambridge, 1979
6. J.P. Shaffer, A. Saxena, S.D. Antolovich, T.H.J. Sanders, and S.B. Warner, The Science and Design of Engineering Materials, McGraw-Hill, Boston, 1999
7. N. Tohge, S. Takahashi, and T. Minami, Preparation of PbZrO3–PbTiO3 ferroelectric thin films by the sol-gel process, Journal of the American Ceramic Society, 74(1) (1991) 67–71
8. K. Mazur, Polymer–Ferroelectric Ceramic Composites in Ferroelectric Polymers: Chemistry, Physics, and Applications, H.S. Nalwa, Ed., Dekker, New York, 1995
9. D.K. Dasgupta and K. Doughty, Polymer–ceramic composite materials with high dielectric constants, Thin Solid Films, 158 (1988) 93–105
10. S. Liang, S. Chong, and E. Giannelis, Barium titanate/epoxy composite dielectric materials for integrated thin film capacitors, Proceedings of the 48th Electronic Components and Technology Conference, pp. 171–175 (1998)
11. H. Windlass, P.M. Raj, D. Balaraman, S.K. Bhattacharya, and R.R. Tummala, Processing of polymer–ceramic nanocomposites for system-on-package applications, Proceedings of the 51st Electronic Components and Technology Conference, pp. 1201–1206 (2001)
12. Y. Rao, S. Ogitani, P. Kohl, and C.P. Wong, Novel polymer–ceramic nanocomposite based on high dielectric constant epoxy formula for embedded capacitor application, Journal of Applied Polymer Science, 83 (2002) 1084–1090
13. Z.M. Dang, Y.H. Lin, and C.W. Nan, Novel ferroelectric polymer composites with high die-

lectric constants, Advanced Materials, 15 (2003) 1625–1629
14. S.D. Cho, J.Y. Lee, J.G. Hyun, and K.W. Paik, Study on epoxy/BaTiO3 composite embedded capacitor films (ECFs) for organic substrate applications, Materials Science and Engineering B, 110(3) (2004) 233–239
15. Q.M. Zhang, V. Bharti, and X. Zhao, Giant electrostriction and relaxor ferroelectric behavior in electron-irradiated poly(vinylidene fluoride–trifluoroethylene) copolymer, Science, 280 (1998) 2101–2104
16. Y. Rao and C.P. Wong, Material characterization of a high-dielectric-constant polymer–ceramic composite for embedded capacitor for RF applications, Journal of Applied Polymer Science, 92 (2004) 2228–2231
17. Y. Rao, C.P. Wong, J. Xu, Ultra high k polymer metal composite for embedded capacitor application, US Patent 6864306 (2005)
18. C. Pecharroman and J.S. Moya, Experimental evidence of a giant capacitance in insulator–conductor composites at the percolation threshold, Advanced Materials, 12 (2000) 294–297
19. L. Qi, B.I. Lee, S. Chen, W.D. Samuels, and G.J. Exarhos, High-dielectric-constant silver–epoxy composites as embedded dielectrics, Advanced Materials, 17 (2005) 1777–1781
20. J. Lu, K.S. Moon, J. Xu, and C.P. Wong, Synthesis and dielectric properties of novel high-K polymer composites containing in situ formed silver nanoparticles for embedded capacitor applications, Journal of Materials Chemistry, 16(16) (2006) 1543–1548
21. J. Xu and C.P. Wong, Low loss percolative dielectric composite, Applied Physics Letters, 87 (2005) 082907
22. Z.M. Dang, Y. Shen, and C.W. Nan, Dielectric behavior of three-phase percolative Ni–BaTiO3/Polyvinylidene fluoride composites, Applied Physics Letters, 81 (2002) 4814–4816
23. H.W. Choi, Y.W. Heo, J.H. Lee, J.J. Kim, H.Y. Lee, E.T. Park, and Y.K. Chung, Effects of BaTiO3 on dielectric behavior of BaTiO3–Ni–polymethylmethacrylate composites, Applied Physics Letters, 89 (2006) 132910
24. J. Xu and C.P. Wong, Super high dielectric constant carbon black-filled polymer composites as integral capacitor dielectrics, Proceedings of the 54th IEEE Electronic Components and Technology Conference, Las Vegas, NV, pp. 536–541 (2004)
25. Z. Dang, C. Nan, D. Xie, Y. Zhang, and S.C. Tjong, Dielectric behavior and dependence of percolation threshold on the conductivity of fillers in polymer–semiconductor composites, Applied Physics Letters, 85(1) (2004) 97–99
26. L. Nicolais and G. Carotenuto, Metal–Polymer Nanocomposites, Wiley, Hoboken, NJ, 2005
27. K. Uchino, E. Sadanaga, and T. Hirose, Dependence of the crystal-structure on particle-size in BaTiO3, Journal of the American Ceramic Society, 72 (1989) 1555–1558
28. M.R. Leonard and A. Safari, Crystallite and grain size effects in $BaTiO_3$, Proceedings of the IEEE 10th International Symposium on Ferroelectric Applications, 2, pp. 1003–1005 (1996)
29. Q.M. Zhang, H.F. Li, M. Poh, F. Xia, Z.Y. Cheng, H.S. Xu, and C. Huang, An all-organic composite actuator material with a high dielectric constant, Nature, 419 (2002) 284–287
30. J. Wang, Q. Shen, C. Yang, and Q. Zhang, High dielectric constant composite of P(VDF–TrFE) with grafted copper phthalocyanine oligmer, Macromolecules, 37 (2004) 2294–2298
31. J. Lu, K.S. Moon, and C.P. Wong, Development of novel silver nanoparticles/polymer composites as high k polymer matrix by in situ photochemical method, IEEE Proceedings of the 56th Electronic Components and Technology Conference, San Diego, CA, pp. 1841–1846 (2006)
32. J. Lu, K.S. Moon, and C.P. Wong, "Silver/Polymer nanocomposites as high-k polymer matrix for dielectric composites with improved dielectric performance", Journal of Materials Chemistry, DOI: 10.1039/B807566B (2008)
33. J. Lu and C.P. Wong, Tailored dielectric properties of high-k polymer composites via nanoparticle surface modification for embedded passives applications, IEEE Proceedings of the 57th Electronic Components and Technology Conference, Reno, NV, pp. 1033–1039 (2007)
34. J. Lu and C.P. Wong, "Nano-scale Particle Surface Modification for Tailoring Dielectric Properties of Polymer Nanocomposites", Chemistry of Materials, to be submitted (2008)

第8章 纳米结构电阻材料

Fan Wu, James E. Morris

8.1 引言

本章重点介绍宏观上呈各向异性的纳米结构电阻材料。这种材料中存在很多比原子大的小区域。这些小区域宏观上主要呈现各向异性，并且宏观参数足够描述其物理特性，但是不同小区域的物理特性值可能非常不同。如果仅研究大于上述小区域的较大区域，那么这些较大区域则呈现各向同性，且其宏观性质可由一组有效参数——电导率和介电常数来描述。

目前，参考文献 [1-4] 讲述了纳米结构电阻材料的电性能和结构性能。然而，却缺乏系统介绍纳米结构电阻材料微观结构和直流、交流电气特性相互关系的相关数据。本章将详细阐述 $Cr_x(SiO)_{1-x}$等纳米结构电阻材料的结构、成分和电学特性。详细认识三维金属陶瓷和二维不连续金属膜这类金属纳米颗粒系统中电荷的迁移规律。这些对成功地建立纳米结构电阻材料电导率的模型非常重要。

本章首先简要概述了纳米结构电阻材料；然后，讨论了其电导模型，包括成分、结构及电气特性（I-V，R-T）。

8.2 纳米结构电阻材料概述

纳米结构电阻材料是由导体和绝缘体组成的复合材料，有两种类型：第一类包括金属和绝缘体经物理或化学混合而制成的薄膜，通常可归于金属陶瓷范畴。金属陶瓷薄膜可由不同方法制备，例如蒸发法、在富氧条件下溅射易氧化金属[5,6]、共蒸发法[7]、共溅射法[8]、等离子聚合和金属蒸发同时或交替进行[9]及在金属离子中注入聚合物[10]等方法。另一类是非连续金属薄膜，它形成于蒸发法[11]或溅射法[12,13]中沉淀金属薄膜的初始阶段。

二维不连续金属薄膜有三个生长阶段。在生长的初始阶段，离散的核形成，一旦核包含数个原子，它们一般会比较稳定。离散的核通过捕获表面迁移原子或者直接从气相中捕获原子等方式长大，而成为离散的颗粒。当颗粒间距离降到几纳米时，直流电流可穿过薄膜。随着颗粒的进一步增长，薄膜的生长进入合并阶段。这个阶段通常伴随着电阻的大幅度降低。最终，颗粒合并完成，这导致金属毛细管互连网络的形成，且该金属网络的导电性能接近正常金属。这类结构的重要特征是，

薄膜的整体电阻由毛细管的连接方式决定，而不是由毛细管的电阻率决定。每单位面积上由相同金属组成的薄膜的电阻却差别很大，这是因为金属在基体内的分布不同。第三个阶段的结构是连续金属薄膜，它形成于毛细管之间的空隙被填补并且薄膜接近平面平行板时，一般为多晶体金属。在这个阶段，表面和晶界散射决定了薄膜电阻系数的大小。图 8.1 所示为铝薄膜三阶段结构的原子力显微镜（Atomic Force Microscopy，AFM）图[13]。

图 8.2 所示为不连续铝薄膜片电阻随沉积时间变化图[13]。

在连续金属薄膜中，电子传导保留了大块金属材料的大部分特征。例如，当 $0.7<x<1$[14]（x 为镍在复合材料中占的原子百分数）时，镍-二氧化硅粒状薄膜显示出了大块材料的铁磁性。然而，对薄膜而言，基于电子平均自由程的特性却发生了巨大改变，这是由于电介质颗粒和晶界处存在强烈的电子散射。例如，与晶体的电导率相比，薄膜的电导率呈现大幅递减，薄膜的电阻温度系数（Temperature Coefficient of Tesistance，TCR）虽为正值，却远小于大块金属材料的相应值[15]。

对由纳米大小的孤立金属颗粒所组成的薄膜而言，有两个重要的物理参数，一个是基体辅助的电子传导[16]，另一个是两中性金属颗粒之间转移一个电子所需要的热激活充电能[11]。

在金属毛细管随机互连网络薄膜这一过渡结构中，电子的传导特别引人注意，因为它涉及渗流理论的数学问题。这种结构中的电子传导是由沿金属毛细管的渗流和孤立颗粒间电子隧道效应形成的。如前所述，孤立颗粒间的电子传导会使薄膜的电阻温度系数变为负值，而电子在毛细管网络内的传导类似电子在正常金属中的传导，尽管电阻温度系数降低了，但仍为正值。

纳米结构电阻材料中，非金属传导向金属传导的转变是由基体所含金属的体积或面积分数决定的。把基体视作正交晶格，而金属核只能在晶格的节点生长。随着生长的进行，相邻核互相接触和凝聚。尽管在高温极限下，两个原子核聚合可能形成近似球形的核，但通常聚合会形成拉长的毛细管状物。因此，金属核构成节点，金属核的大小决定金属核之间相互作用的强度，而毛细管则相当于键。这一渗流理论有两个基本问题：一个是节点问题，即薄膜的物理性质会随晶格上被占据节点的比例而变化；另一个是键问题，即当前存在的键会发生变化。依电子传导的观点，需要确定薄膜从金属向绝缘体转变的发生阶段。事实上，粒状金属薄膜没有突然的转变阶段。这是因为薄膜中有一系列的结构，在这些结构中颗粒间电子传导和金属毛细管内的电子传导会同时进行，并且初始阶段两者对电阻的贡献几乎相同；而最终，毛细管将完全取代隧道效应，成为电子传输的途径。Scher（谢尔）和 Zallen（扎伦）[17]得出，在大规模的互连路径形成后，二维晶格上被金属覆盖的面积占晶格总表面积的 44%。

对薄膜的结构和电气传输数据进行分析，可得出粒状金属薄膜参数的详细信息：金属平均粒径，金属颗粒平均间距，以及金属颗粒的分布情况。

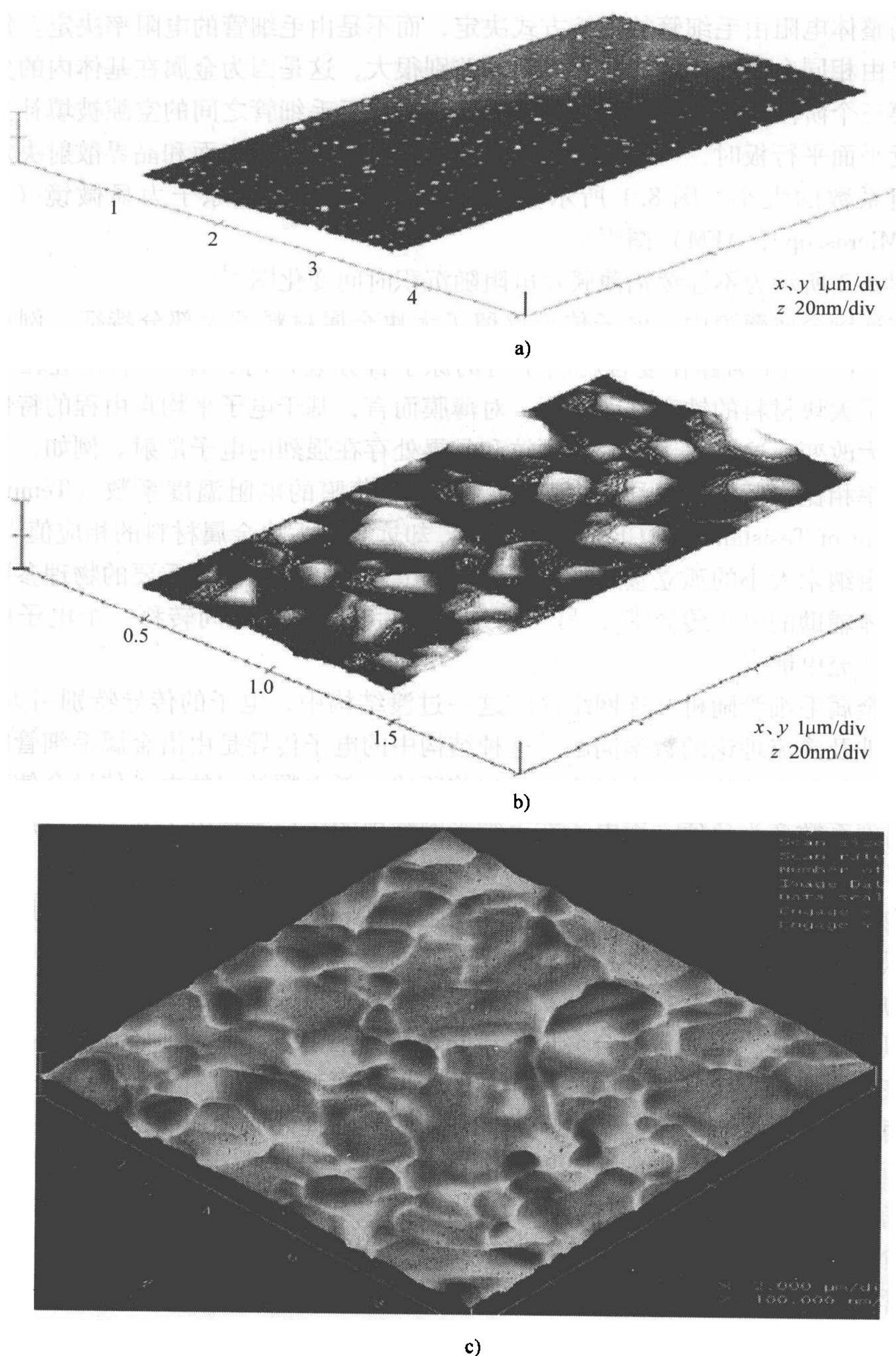


图 8.1 铝薄膜三阶段结构的原子力显微镜图[13]

a）核化阶段 b）合并阶段 c）连续膜阶段

电子在两个初期中性岛状金属颗粒间传递，必须做功来克服库仑力。因此，对于半径为 r 的金属颗粒而言，其上惟一能传递的电子必须被激发至一个能级状态。

这个状态的能级的数量级与 $e^2/4\pi\varepsilon r$ 相同，且高于该金属颗粒的费米能级[18]。其中，e 是电子电荷，ε 是介质的有效介电常数。

激发电子所需的能量可由温度 T 的热能提供，若服从玻耳兹曼统计，带电颗粒的总数 n 由下式得出：

$$n = N\exp\left(\frac{-\delta E}{kT}\right) \tag{8.1}$$

式中，N 为薄膜中颗粒的总数；δE 为克服库仑力所需的活化能，可由 Neugebauer 和 Webb 公式得出，即

$$\delta E = \frac{e}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r r}\left(\frac{r+s}{2r+s}\right) - Fs \tag{8.2}$$

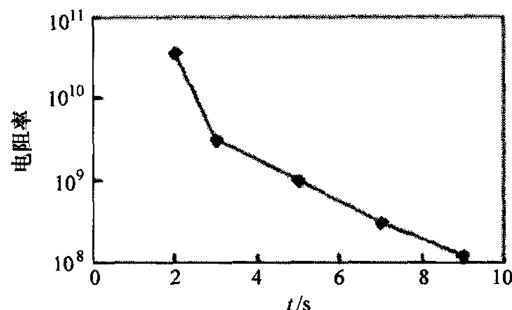


图 8.2　电阻率随沉积时间的变化[13]

式中，s 为颗粒间距；F 为外加电场力。

激活隧道传导模型中，薄膜的电导率为

$$\sigma = Ks^2e^2D\exp\left(-\frac{\delta E}{kT}\right) \tag{8.3}$$

式中，K 为几何常数；D 为颗间隧穿概率。

在过去几十年里，Neugebauer 和 Webb 理论和其他延伸模型[19-22]已能很好地解释一些实验现象，并且和实验定性地符合。实验活化能和理论活化能 δE 的一致，充分确证了静电激活隧道效应的基本原理。而静电激活隧道效应是库仑阻塞效应的基础。然而，在粒状金属薄膜中电子的运输机理被完全解决之前，仍存在很多问题：

1）绝对电导的实验值比理论值大几个数量级。

2）尽管采用了可变程跳跃概念和渗流理论，分布式 r 和 s 的统计效应及岛（颗粒）的形态仍未能成功地包含在这些模型内。

3）尚不清楚，在活化能中是应采用高频介电常数还是应采用低频介电常数。

4）下面段落中的实验结果与现存理论不符，这就需要对基本的热激活隧穿机制做重大修改。

Borziak 等人[23]报告了三个重要实验。在第一个实验中，在电极上沉积金属颗粒后，他们采用快要相连的不同岛状颗粒结构制备了不连续金属薄膜，且薄膜有更小的岛状颗粒和/或更大的间隙。对这些对称的“非均匀”薄膜而言，在薄膜的阳极有更大的压降。在第二个实验中，在这种薄膜中观察到了稳定、可重现的开关现象，但这种现象的解释尚不明确。第三个实验中，他们通过在两极使用不同的非均匀结构，将非均匀薄膜制成非对称的薄膜，而所得到薄膜的直流电阻具有类似于二极管效应的极性依赖现象[24,25]。

Morris[25]已经开始研究交流下非对称薄膜的特性。传统模型认为，薄膜是相同岛状颗粒/间隙元素组成的阵列，且间隙隧道电阻 R_g 和电容 C_g 并联后，与金属岛电阻串联，其中 $\delta E=\frac{1}{2}e^2/C_g$。在交流下测得的电容 C_g，通常比符合活化能的电容值大几个数量级。非对称非均匀薄膜有两个角频率，这使 R_g 和 C_g 各有两个不同值，两个值分别对应于两个电极。另外，C_g 与在一个间隙距离下电极和薄膜的电容值匹配得很好。在极端不对称情况下，当一个接触电阻值变得非常大时，会产生“伪感应”现象，并通过把载流子注入薄膜使薄膜建立稳态电导的时间延迟。这种载流子能提高电导率，使之大于玻耳兹曼分布对带电岛电导率的预测值[26,27]。预计这种二维效应在三维陶瓷电阻薄膜中同样适用。

8.3 纳米结构电阻 $Cr_x(SiO)_{1-x}$ 和 $(Cr_xSi_{1-x})_{1-y}N_y$ 的物理性质

8.3.1 微观结构和成分

所有的 $Cr_x(SiO)_{1-x}$ 样品都是通过在氩气中把铬-氧化硅（Cr-SiO）金属靶材溅射而沉积得到的。所有的 $(Cr_xSi_{1-x})_{1-y}N_y$ 薄膜都是在氩气/氮气中沉积得到的。而 C_{N_2} 表示氩气/氮气混合物中氮气的浓度。

8.3.1.1 卢瑟福背散射谱分析

使用卢瑟福背散射（Ruthergord Backscattering，RBS）法对样品的化学成分进行测定。通过连接在扫描电子显微镜 JSM-840 上的能谱分析系统 LINK AN10000 对样品进行了 X 射线能谱分析，我们进一步确认了数据的一致性。卢瑟福背散射法能得出最准确的成分值，因为该方法是基于基本原理的定量分析法，并且不需要元素标准。X 射线能谱分析法得出的定性结果被诸多因素影响，尤其是这种方法还需要各类标准值和各种更正。

表 8.1 列出了卢瑟福背散射测量所获得的原子浓度数据。图 8.3 所示为沿深度的掺杂分布图，由理论和实验数据拟合得到。卢瑟福背散射法测量所使用的样品是 30nm 厚的 $Cr_x(SiO)_{1-x}$，薄膜由 [SiO]/[Cr] = 80/20 的靶材沉积得到。

8.3.1.2 X 射线光电子能谱仪/化学分析光电子能谱仪

通过 X 射线光电子能谱分析（X-Ray Photoelectron Spectroscopy，XPS）可以测定退火后 $Cr_x(SiO)_{1-x}$ 薄膜表面及溅射刻蚀 10nm 处的化学成分。化学分析光电子能谱（Electron Spectroscopy for Chemical Analysis，ESCA）的实验详列如下。

靶材 [SiO]/[Cr] = 80/20，不同氮浓度 C_{N_2} 下得到的样品的 ESCA 数据见表 8.2。如预期所料，测量得到光谱表明，样品表面存在 Cr、Si、O、C 和 N 等元素。表中各元素的相对原子百分数和反应溅射中氮气的分压非常吻合。薄膜中的 C 来自靶材。另外，没有发现其他元素。

在 Si 区有双峰，低结合能峰表明有硅化物或者硅，高结合能峰则为二氧化硅类等物质。表 8.3 列出了含硅物质的相对量。

表 8.1　卢瑟福背散射得到的原子浓度

深度/nm	N	O	Si	Cr	Si/Cr	Si/N
<32	5.03	45	31.0	16.5	1.88	0.59
32 ~ 274	-	67	33	-	-	-
>274	-	-	100	-	-	-

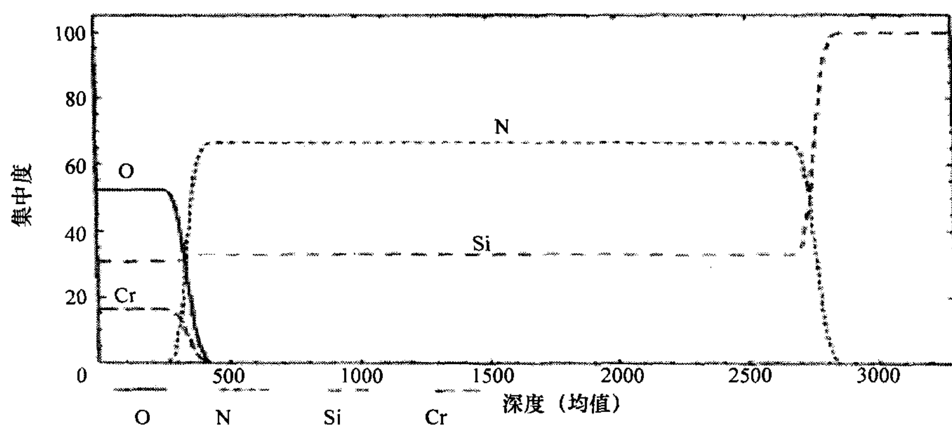


图 8.3　理论数据和实验数据拟合得到的沿深度掺杂分布图

表 8.2　化学分析电子光谱学得到的相对原子百分数

N_2 分压/mTorr	退火温度/K	原子百分数（%）				
		O	C	Si	Cr	N
0.8	540	28.1	1.29	44.07	19.84	6.67
0.4	450	16.07	0.63	57.06	22.66	3.56
0.1	No	12.66	0.45	59.67	25.41	1.81
0.8	540	25.87	3.86	45.37	17.91	6.98
0.4	400	13.65	1.39	61.76	19.31	3.89
0.8	540	26.66	0.85	48.09	18.08	6.32
0.4	400	14.62	0.88	62.49	17.61	4.4
0.6	450	15.59	2.14	58.89	18.5	4.88
0.4	No	10.95	0.3	65.3	19.37	4.08

表 8.3 含硅物质的相对含量

N_2 分压/mTorr	100eV	103eV
	硅	二氧化硅
0.8	44.71	55.29
0.4	24.86	75.14
0.1	23.47	76.53
0.8	40.23	59.77
0.4	16.40	83.60
0.8	12.71	87.29
0.4	33.42	66.58
0.4	13.69	86.31
0.4	5.12	94.88

8.3.1.3 二次离子质谱分析

二次离子质谱分析（Secondary Ion Mass Spectroscopy，SIMS）是通过氧的一次离子撞击四级质谱仪 PHI-6600 及通过测量正二次离子的质谱得到的。

图 8.4 所示的质谱峰表明了样品中存在 H、C、B、N、O、Cr 和 Si 等元素。图 8.4 所示也说明，在薄膜中存在几种形式的铬：金属铬、CrB、CrO 和铬的硅化物（CrSi）。

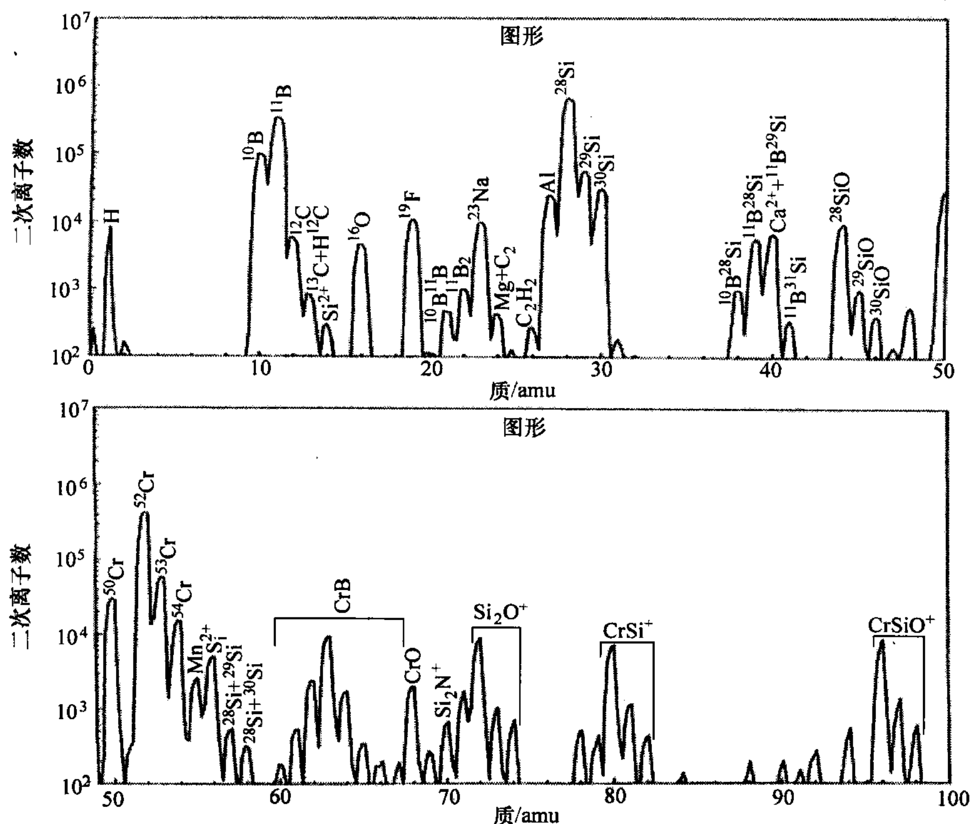


图 8.4 $Cr_x(SiO)_{1-x}$的二次离子质谱分析

8.3.1.4　透射电子显微镜分析

采用透射电子显微镜研究了样品的微观结构。TEM 研究使用的样品是在电子显微科学协会（Electron Microscopy Science）规定的碳包铜网或者塑料工业协会（Society of the Plastics Industry，SPI）规定的氮化硅薄膜窗栅格上沉积生成的。

为了便于电子显微镜观察，沉淀生成了约 20nm 厚的薄膜。图 8.5 所示为两种不同成分薄膜的电子显微镜图。图 8.6 所示为样品的电子衍射图。

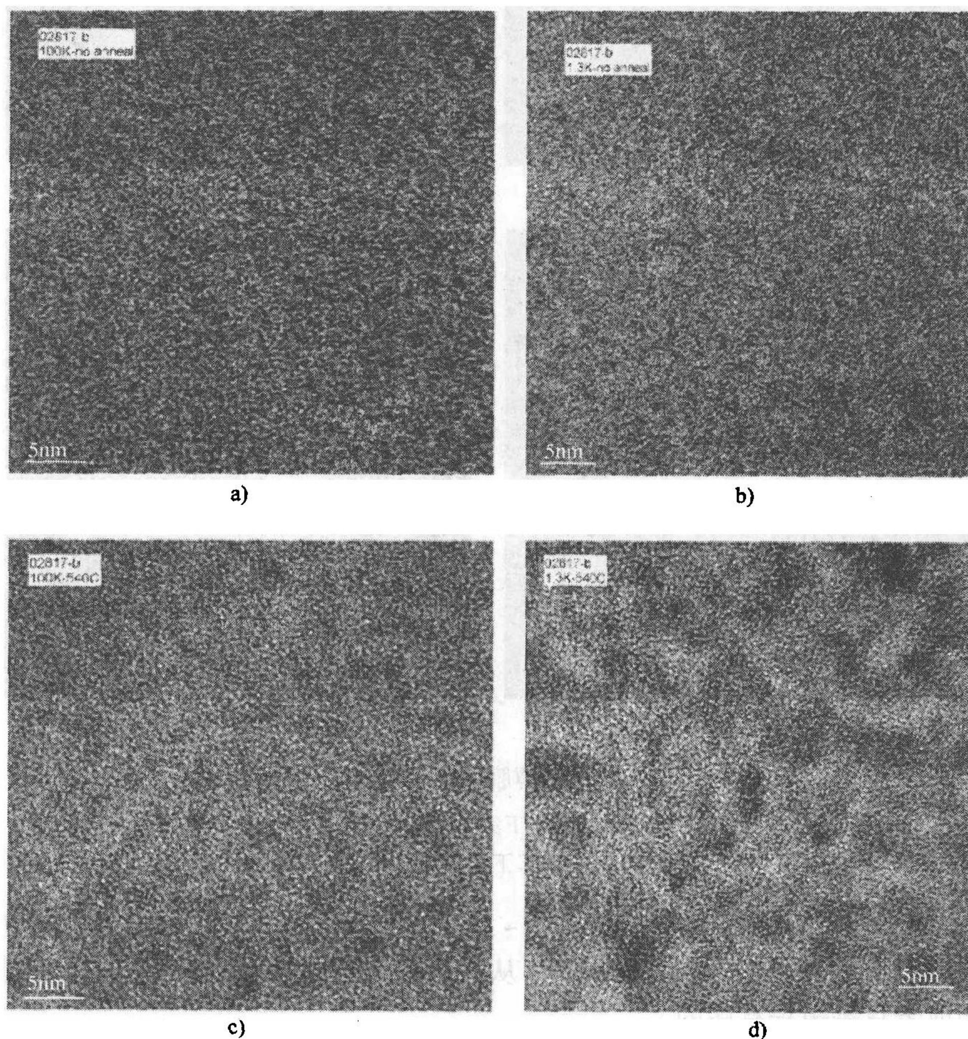


图 8.5　$(Cr_xSi_{1-x})_{1-y}N_y$ 薄膜的透射电子显微镜图（$C_{N_2}=0.5\%$）

a）$x=0.2$，未退火　b）$x=0.2$，540℃下氮气氛围中退火 1.5h

c）$x=0.6$，未退火　d）$x=0.6$，540℃下氮气氛围中退火 1.5h

图 8.5a、c 所示为在室温下沉淀所获得薄膜的结构图，这两种情况在结晶区都无定形的。[SiO]/[Cr] = 80/20 的沉淀薄膜的主要结构是“蜂窝”状微观结构，

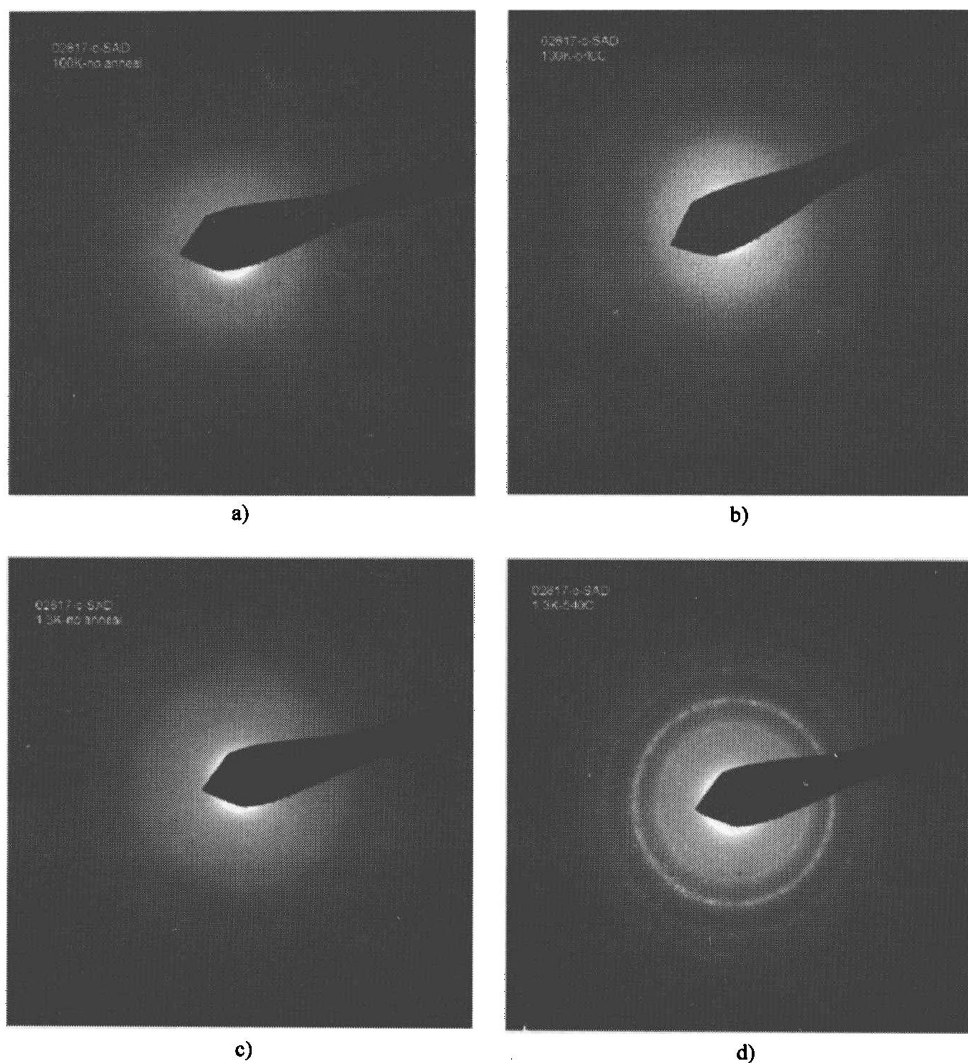


图 8.6 $(Cr_xSi_{1-x})_{1-y}N_y$ 薄膜的电子衍射图（C_{N_2} =0.5%）

a）x=0.2，未退火　b）x=0.2，540℃下氮气氛围中退火 1.5h　c）x=0.6，未退火
d）x=0.6，540℃下氮气氛围中退火 1.5h

即宽约 1～2nm 的暗岛被稍亮的宽约 2～3nm 的周围介质环绕。暗岛中很可能含有很高的薄膜 Z 颗粒组分。正如 Cr. EDX 从衍射图案的散射现象推断出的，薄膜是非结晶的或者只是短程有序的。

图 8.5b、d 所示为薄膜在 540℃ 氮气氛围中退火 0.5h 后的结构图。高 [SiO]/[Cr] 比的薄膜有更细的金属岛分散。对于这两种样本，退火处理都能使金属岛颗粒变粗，但对岛间距离却起了相反的作用。退化后样品的微观结构和沉淀时样品的微观结构相似。然而，对于 [SiO]/[Cr] =80/20 的薄膜，岛尺寸从约 1nm 生长到 2～4nm，岛间距从 2～3nm 增长到 5nm，且晶相大致不变。图 8.6b 所示的衍射图像几乎无变化尤其能证明这一点。对于 [SiO]/[Cr] =40/60 的靶材沉淀得

到的薄膜，岛尺寸从2~4nm增长到5~10nm，岛间距减小到1nm以下，有的岛甚至相连形成金属通路。退火前后样品电学量测量值的改变也能反映出这些结构变化。根据之前讨论的金属颗粒激活隧道传导模型，薄膜电阻R可近似用有效隧道势垒高度ϕ表示为

$$R = C\exp\left(A\phi^{1/2}s + \frac{\delta E}{kT}\right) \tag{8.4}$$

式中，A和C是常数。电阻温度系数α定义为

$$\alpha = \frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}T} = -\frac{\delta E}{k}\frac{1}{T^2} \tag{8.5}$$

可以得出，随着岛颗粒的半径，薄膜的电阻温度系数尽管为负值，但绝对值变小。[SiO]/[Cr] =80/20的薄膜，在540℃退火后，岛半径r和间距s都增加。

由式（8.4）和式（8.5）得出，退火后薄膜电阻增加；退火后电阻温度系数尽管为负值，但绝对值变小。[SiO]/[Cr] =40/60的薄膜，在540℃退火后，其薄膜电阻降低，并且电阻温度系数在540℃退火后由负值变正值。从图8.6d所示可以观察到，[SiO]/[Cr] =40/60薄膜退火后，有两个可能的电荷传导路径：①金属毛细管中正常的金属传导；②金属岛间的激活传导。

退火后薄膜中有两个平行独立的传导过程，这就是电阻温度系数符号改变的原因。

与沉积时的薄膜相比，退火后薄膜的衍射图案多了两个新衍射环，如图8.6d所示。这种变化表明，薄膜在该温度下发生了变化。氮气环境下540℃退火处理后的薄膜中发现了Cr和$CrSi_3$晶粒，这会在后面将要论述的能量弥散X射线分析中得到证实。

图8.7所示为四种不同铬含量的Cr_xSi_{1-x}沉积薄膜的透射电子显微镜图，薄膜中铬的含量分别为10%、30%、50%和60%。图8.8所示为相应的电子衍射图。

图8.9a、b所示分别为$(Cr_xSi_{1-x})_{1-y}N_y$薄膜在$x=0.4$、$y=0$和$x=0.4$、$y=0.1$沉淀时的电子显微镜图，薄膜厚度为25nm。薄膜是由平均直径为2nm的细小铬颗粒（暗区）镶嵌在无定形硅（亮区）中形成的。图8.9b所示说明，反应溅射沉积得到的薄膜与纯氩溅射沉积得到的薄膜有相似的结构。

如图8.7所示，大多数的铬颗粒被氧化硅桥隔开，因此薄膜低于渗流阈值。图8.10所示为用圆圈代替铬岛后的薄膜示意图，图中包括相连和不相连的铬岛，并显示了Cr_xSi_{1-x}薄膜结构参数。需要测定图中铬岛的半径r和两岛中心距R。由相应的r和R平均值，就可计算出平均岛间距$s=R-r$。

在表8.4中，x为铬的体积分数；t为薄膜厚度；r为颗粒的平均直径；σ_r为r的标准差；R为颗粒中心距的平均值；σ_R为R的标准差；s为颗粒间距的平均值，$s=R-r$；σ_s为s的标准差。

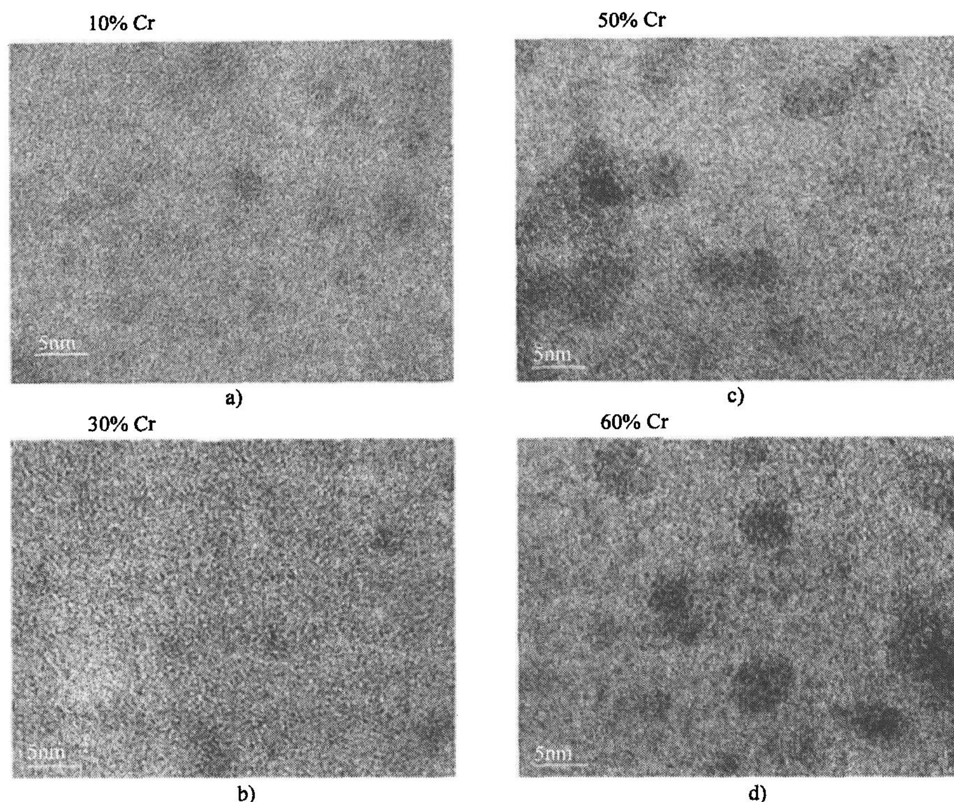


图 8.7 Cr 含量不同的薄膜的高分辨透射电子显微镜图

a) 10% b) 30% c) 50% d) 60%

表 8.4 未退火 $Cr_x(SiO)_{1-x}$ 薄膜参数

薄　膜	t/nm	r/nm	σ_r/nm	R/nm	σ_R/nm	s/nm	σ_s/nm
1	20	4.3	1.61	4.65	1.54	1.69	0.59
2 (y=0.1)	21	2.6	0.79	4.03	0.91	2.43	0.71

注：Cr/SiO = 60/40

图 8.11 所示为沉淀后的薄膜 $Cr_x(SiO)_{1-x}$ 横断面的高分辨透射电子显微镜（High-Resdution TEM，HRTEM）图。图中没有放大倍数标记，因为晶格条纹可用作比例尺标记（条纹主间距对应于 Si 晶体的（111）平面，即 0.313nm）。样本被倾斜到 Si[110] 晶带轴，以确保在边缘可直接观察到 $Cr_x(SiO)_{1-x}$ 层。该图片显示了 Si 衬底、氧化层和 CrSi 层及钝化层的最后一部分。高分辨率和衍射成像对比图相结合，提高了图中各层间的可区分性，同时提供了晶格条纹，而晶格条纹可用于准确确定 $Cr_x(SiO)_{1-x}$ 层中金属岛的大小和层厚。氧化层和 $Cr_x(SiO)_{1-x}$ 层的边界清晰可见，但 $Cr_x(SiO)_{1-x}$ 层的顶部却有些模糊，这说明沿薄膜生长方向，$Cr_x(SiO)_{1-x}$ 薄膜的密度会发生变化。衍射成像对比图的 $Cr_x(SiO)_{1-x}$ 层中有小暗区，

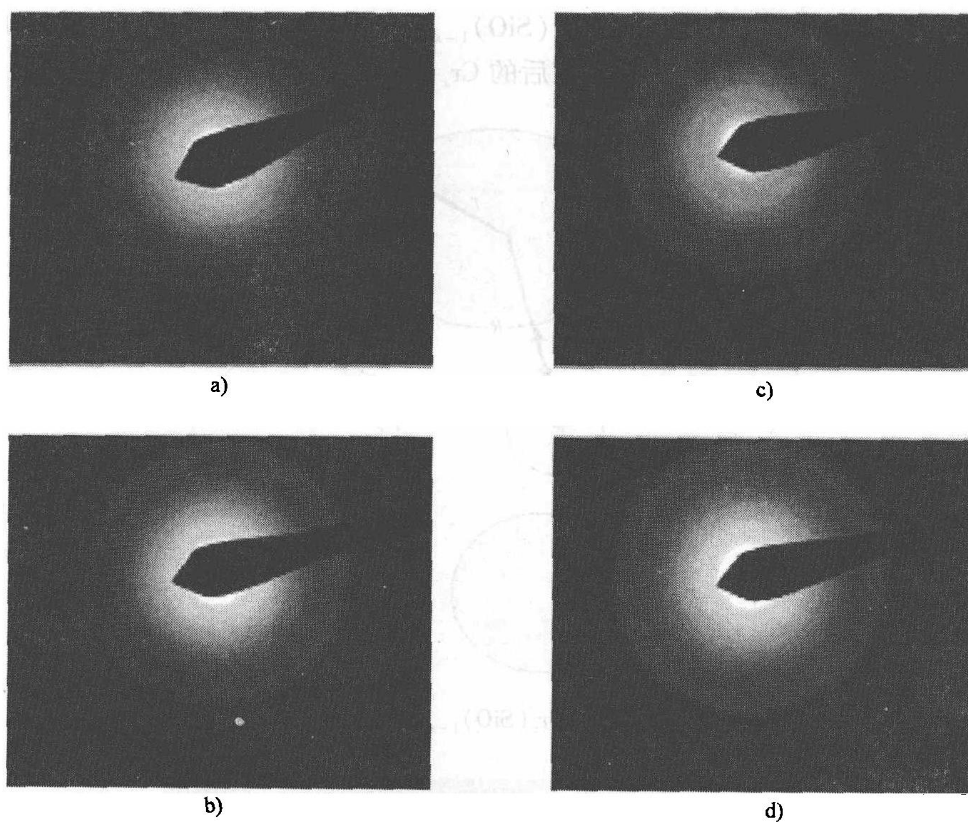


图8.8　Cr含量不同的薄膜的电子衍射图

a）10%Cr　b）10%Cr　c）50%Cr　d）60%Cr

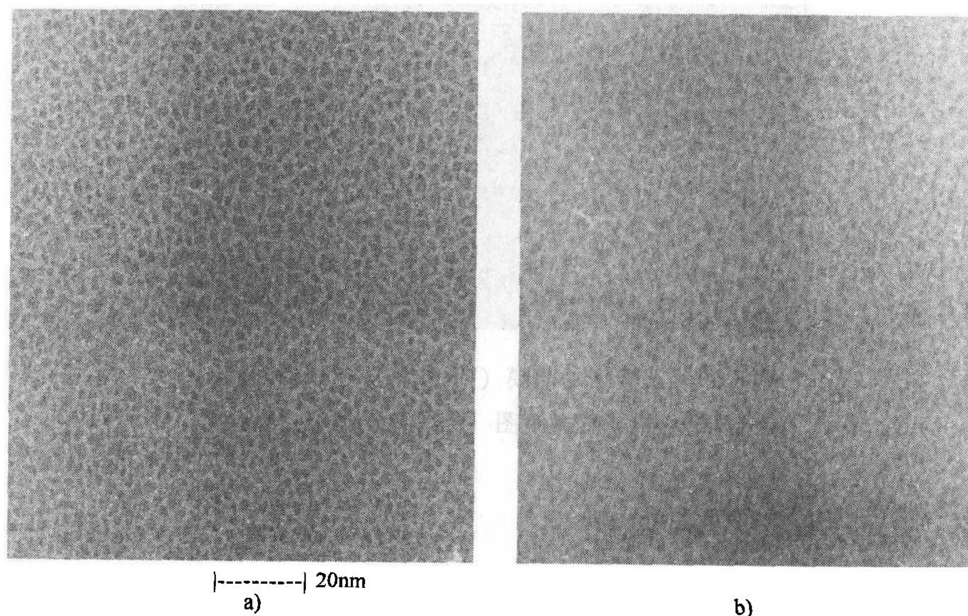


图8.9　薄膜（Cr_xSi_{1-x}）$_{1-y}N_y$的电子显微照片

a）$x=0.4$、$y=0$　b）$x=4$、$y=0.1$

尺寸为1.5~2nm，且所有图片在$Cr_x(SiO)_{1-x}$层的晶格条纹都不明显。这与从TEM图顶部观察到的现象一致，表明沉淀后的$Cr_x(SiO)_{1-x}$层不存在长程结晶有序。

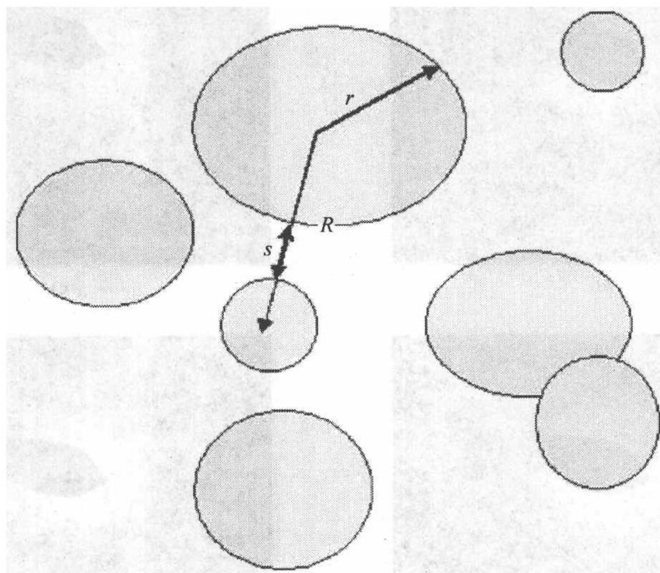


图8.10 $Cr_x(SiO)_{1-x}$薄膜示意图

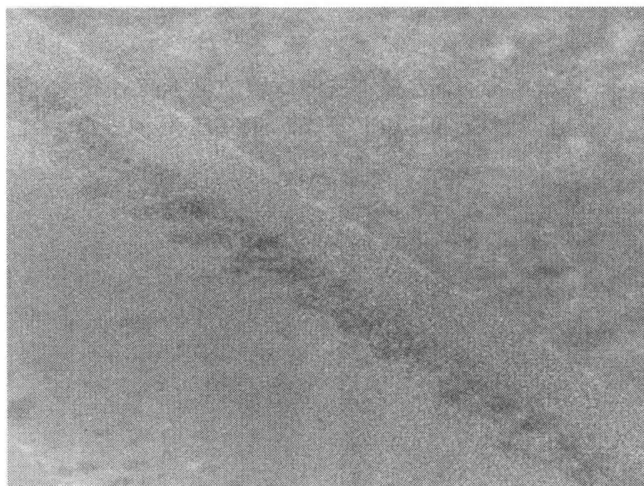


图8.11 沉淀后的薄膜（$(Cr_xSi_{1-x})_{1-y}N_y$）横断面的高分辨透射电子显微镜图（$x=0.2$、$y=0$，未退火）

8.3.2 电阻与温度的关系

本节研究两类物质：

1）$Cr_x(SiO)_{1-x}$：x取不同值。

2）$(Cr_xSi_{1-x})_{1-y}N_y$：x为定值，y取不同值。

选择适当的 x 和 y 值，可以发现这两类物质会从金属向绝缘体转变。关于第一类物质，已经有很多研究数据，但是本研究是对第二类物质进行的首次研究。

Cr-Si-N(O) 薄膜电导率由温度、铬含量和沉淀条件决定。这类物质，铬含量 x 从零开始增长，当 x 达到一定值时，薄膜开始从介电结构转变为金属结构。这也可解释为，费米能级下的介电结构偏离原位，开始向金属结构转变。

电导率对温度的依赖性可以分为金属区、半导体区和过渡区三个区域。图 8.12a 给出的是，在不同氮浓度下，在 [SiO]/[Cr] =40/60 时，Cr-Si-N 薄膜的电阻对温度的依赖性，即 $R(T)/R_0$ 随 $\log T$ 的变化关系。图 8.12b 给出了相应的 $\log(R(T))$ 随 $\frac{1}{\sqrt{T}}$ 的变化关系。其中，氮气浓度 C_{N_2} 为 2.6% 的样本是金属结构，氮气浓度为 26% 和 40% 的样本都是半导体结构，氮气浓度为 12.6% 的样本可认为是过渡结构。图 8.13a 给出的是，在不同氮气浓度下，在 [SiO]/[Cr] =80/20 时，Cr-Si-N 薄膜的电阻对温度的依赖性，即 $R(T)/R_0$ 随 $\log T$ 的变化关系。图 8.13b 给出了 $\log(R(T))$ 随 $\frac{1}{\sqrt{T}}$ 的变化关系。其中，氮气浓度为 2.6%、12.6%、26% 和 40% 的样本均为半导体结构。

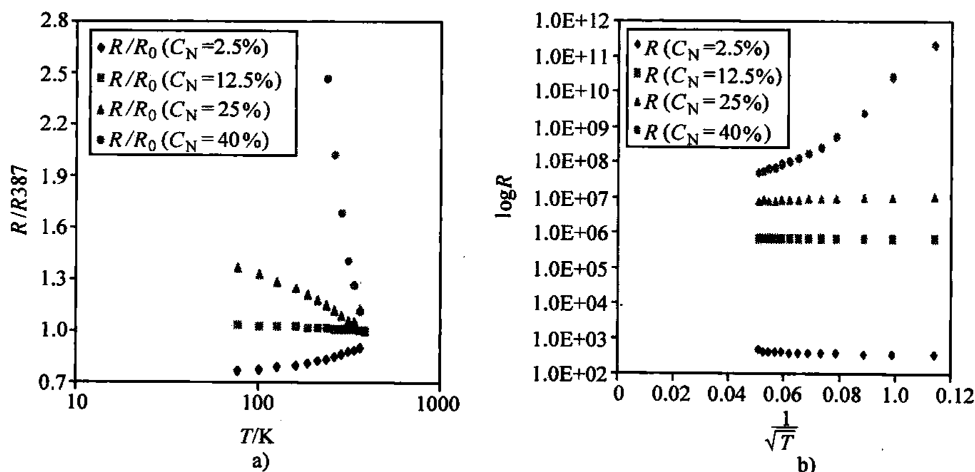


图 8.12 [SiO]/[Cr] =40/60 的 Cr-Si-N 薄膜

a) $R(T)/R_0$ 与 $\log T$ 的变化关系 b) $\log(R(T))$ 与 $\frac{1}{\sqrt{T}}$ 的变化关系

根据图 8.12b 和图 8.13b 所示的 $\log R$ 随 $\frac{1}{\sqrt{T}}$ 的变化，可得出电导率。半导体的电导率随温度的变化率在一定温度范围内可表示为

$$\sigma(T) = \sigma_1 \exp\left(-\sqrt{\frac{T_0}{T}}\right) \tag{8.6}$$

式中，σ_1 和 T_0 为常数。这里就再次说明了可变程跳跃理论并不适用于所有金属陶

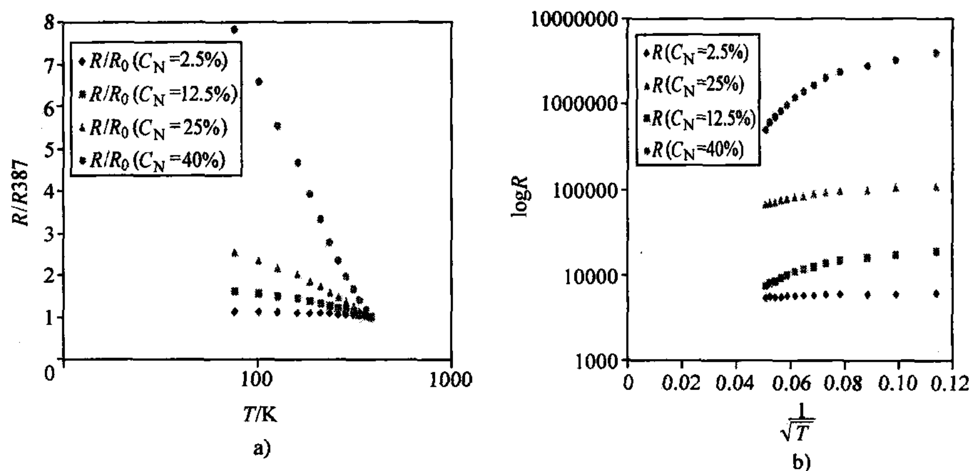


图 8.13 [SiO]/[Cr] = 80/20 的 Cr-Si-N 薄膜

a) $R(T)/R_0$ 与 $\log T$ 的变化关系 b) $\log(R(T))$ 与 $\frac{1}{\sqrt{T}}$ 的变化关系

瓷材料。从图 8.12b 和图 8.13b 所示可以看出，从定性的角度看，两类物质的电导率随温度的变化情况类似，但与 [SiO]/[Cr] 为 80/20 的薄膜相比，[SiO]/[Cr] 为 40/60 的薄膜表现出半导体特性时混合气体中氮气的浓度要高很多。从图 8.12b 和图 8.13b 所示我们可以发现，σ_1 随氮气浓度和 T_0 温度的增加而降低。这个性质是这类物质和二元物质 Cr_xSi_{1-x} 的一个重要不同点，二元 Cr_xSi_{1-x} 半导体结构的所有沉淀样品拥有相同的 σ_1 值。

退火对 [SiO]/[Cr] 为 80/20 的二元系统和 [SiO]/[Cr] 为 40/60 的二元物质系统具有相反的作用。对 $Si_{1-x}Cr_x$ 样品进行退火处理，会使 [SiO]/[Cr] = 40/60 的薄膜的 σ_1 值降低，却使 [SiO]/[Cr] = 80/20 的薄膜的 σ_1 值增高。σ_1 值的改变可解释为金属团簇的形成和生长的结果。这种观点认为，Cr-Si-N 薄膜中金属团簇的大小随氮气浓度增加而变大。而 T_0 随氮浓气度的增加而增加，则表明金属团簇间距增加了。因此，式 (8.6) 中参数 T_0 和 σ_1 对氮气浓度的依赖性可解释为金属团簇平均尺寸和间距对氮浓度的依赖性。

Neugebauer[28] 证实，若 M-SiO 的数据能代表 M/Si-SiO_2，即过剩的硅能被视作金属含量的一部分，那么电导率随金属陶瓷 M-SiO 和 M-SiO_2（M 代表许多类金属）的成分变化是一致的。研究中也涉及了铬金属陶瓷，但由于存在铬的氧化物和硅化物，铬金属陶瓷明显比贵金属陶瓷更复杂。

8.3.3 *I-V* 特性

测量了横向和纵向两种结构的 *I-V* 特性。图 8.14 所示为这两种结构的示意图。图 8.14a 所示为横向测试结构，图 8.14b 所示为纵向测试结构。对于横向结构，通过一次掩模在硅基板上沉积得到长宽为 100μm × 50μm、厚为 110nm 的两个铝电

极。$Cr_x(SiO)_{1-x}$薄膜由 SiO 和 Cr 的共溅射沉积得到。通过改变共溅射过程中放置在 Si 靶材上铬条的数目，来控制铬的体积分数。$Cr_x(SiO)_{1-x}$薄膜的厚度为 10 ~ 15nm。溅射过程中，基板维持在环境温度。在纵向结构中，先沉积底电极，然后在其上沉积 $Cr_x(SiO)_{1-x}$薄膜。

图 8.15 所示为图 8.14b 所示的纵向 $Cr_x(SiO)_{1-x}$颗粒薄膜测试结构的典型 *I-V* 特性图。$Cr_x(SiO)_{1-x}$薄膜的厚度为 10nm。随温度降低，*I-V* 曲线开始呈现台阶状。据报道，对于含纳米颗粒的 $Cr_x(SiO)_{1-x}$ 薄膜，其 *I-V* 特性曲线也类似于台阶状[29-31]。库仑阻塞（Coulomb Blockade，CB）效应和库仑台阶（Coulomb Staircase，CC）效应能解释观察到的台阶现象。电子能通过热激活隧道在铬岛间进行传导。一旦隧道形成，铬岛的带电量按量子化的电荷 *e* 而发生突变。库仑能的相关变化可由下式近似表达：

$$\delta E=\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r r} \tag{8.7}$$

式中，$\varepsilon_r=3.8$，是 SiO_2 的相对介电常数。由 TEM 图可观察到，铬岛的典型半径为 2nm，充电能约为 0.59eV，在室温下铬岛很容易获得该充电能。然而，在现有样本中，薄膜内的电子传导都要经由铬岛。由于器件的尺寸非常大（50μm × 50μm），所以在两极之间存在大量并联的局部电流通路。每个局部电流通路仅由数量少于三个的金属岛组成，并假设铬岛均匀分布，直径为 2nm，间距为 1nm。每个通路的局部传导性能由通路上铬岛的充电能决定，且每个局部电流通路的 *I-V* 曲线都将出现库仑阻塞和库仑台阶效应。颗粒金属膜的局部电流传输特性可通过扫描隧道显微镜进行观测研究，且在这些特性曲线中已经观测到了库仑阻塞效应和库仑台阶效应[32-34]。

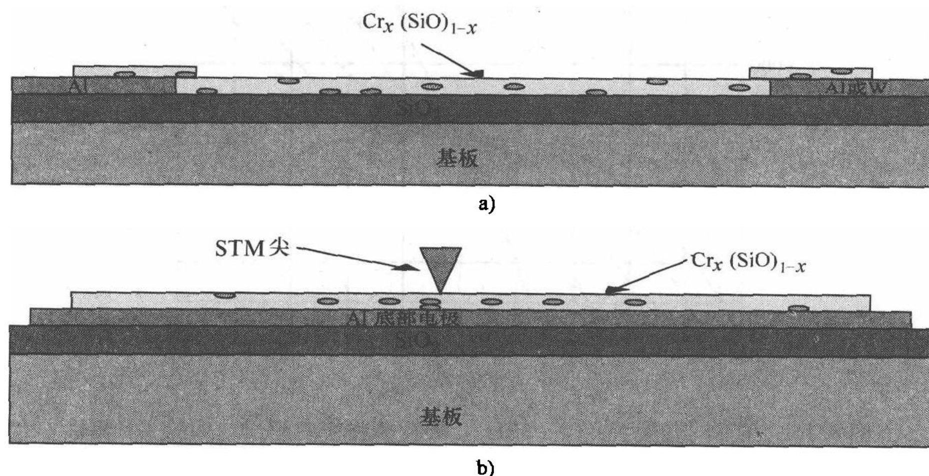


图 8.14　用于测量 *I-V* 特性的横向结构和纵向结构

a）横向结构　b）纵向结构

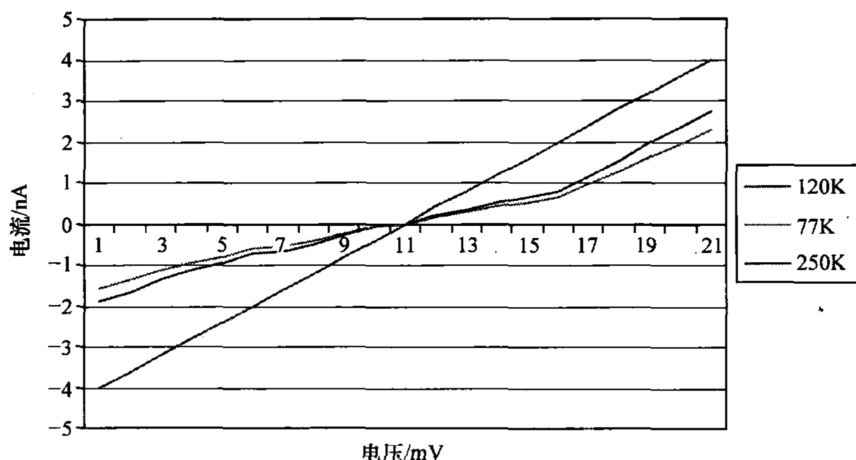


图 8.15 不同测试温度下纵向 $Cr_x(SiO)_{1-x}$颗粒薄膜的 *I-V* 特性

相对于之前通过 STM 测量获得的局部电导，图 8.16 所示为横向结构的 *I-V* 特性曲线，它反应的是整个薄膜结构的宏观电导。若在一个较大的器件中，各个局部路径有相似的电导，则通过平均许多路径的电导，就能消除传输路径的库仑阻塞和库仑台阶效应。另一方面，如果局部路径的电导相差几个数量级，那么低偏压下，薄膜的宏观电导由具有最大电导值的路径决定。这种情况下，在宏观器件的 *I-V* 特性曲线中，可能观察到库仑阻塞和库仑台阶效应。

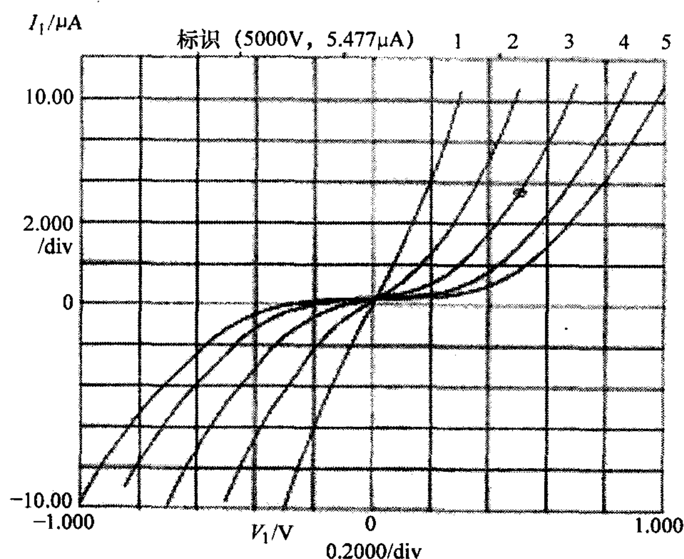


图 8.16 在不同温度下，$Cr_x(SiO)_{1-x}$颗粒薄膜横向测试结构的 *I-V* 特性

1—293K 2—250K 3—180K 4—120K 5—77K

在很宽的温度范围内，本节研究的 *I-V* 特性具有幂律依赖性。稳态电流可表示为偏压 *V* 和温度 *T* 的函数：

$$I=f(V,T) \tag{8.8}$$

电流的全微分方程为

$$\mathrm{d}I=\frac{\partial I}{\partial V}\Big|_T\mathrm{d}V+\frac{\partial I}{\partial T}\Big|_V\mathrm{d}T \tag{8.9}$$

定义
$$g_T=\frac{\partial I}{\partial V}\Big|_T$$

它是在恒温下小信号传导电导。在恒定偏压下，根据图 8.13 和图 8.16 所示可得

$$I|_V=m_1T+I_0 \tag{8.10}$$

$$g|_V=m_2T+g_{0V} \tag{8.11}$$

恒温下，根据图 8.16 所示得

$$g|_T=m_3V+g_{0T} \tag{8.12}$$

式中，m_1、m_2、m_3、I_0、g_{0V}和 g_{0T}为小信号常数。将其代入式（8.9）得

$$\mathrm{d}I=(m_3V+g_{0T})\mathrm{d}V+m_1\mathrm{d}T \tag{8.13}$$

假设 $g_{0T}=0$ 并积分，有

$$I=m_3\frac{V^2}{2}+m_1[T(V)-T(0)] \tag{8.14}$$

该方程适用于上述 I-V 特性曲线的线性区域。然而，该方程不能表示偏压接近 0V 的区域和更高温度的区域。式（8.14）可以表示为

$$I=AV+BV^2 \tag{8.15}$$

式中，A 和 B 为温度相关的常数。这种依赖关系说明总电流由两部分组成：一个是欧姆性质电流，另一个更类似于空间的电荷限制电流。

通过改写式（8.8），岛间的隧穿过程也可表示为

$$I(V,T)\propto V\exp(-\delta E/kT) \tag{8.16}$$

它对应于式（8.15）中的欧姆项。如果两个金属颗粒之间的电容为 C_g，那么电介质的空间电荷量为

$$Q=C_gV \tag{8.17}$$

式中，V 为金属颗粒岛间的电压降。假设陷阱间的隧穿过程能使电子在绝缘体间移动，那么空间电荷对总电流的贡献可表示为

$$I_s=C_gV/\tau \tag{8.18}$$

式中，τ 为过渡时间，与穿透概率 D 成反比，D 和电压 V 成正比。所以，我们可以得到下面的关系：

$$I\propto V^2 \tag{8.19}$$

结合式（8.16）和式（8.19）可以得出具有式（8.15）形式的、全面的 I-V 特性。在考虑金属岛静电充电能的情况下，隧穿理论（Tunneling Theory）能很好地解释上面观察到的温度依赖现象。

从图 8.15 和图 8.16 所示的 I-V 特性曲线可观察到，0V 电压附近存在明显的库

仑台阶电流抑制现象，在低温77K时抑制现象尤为突出。还可以发现，*I-V*曲线的结构随样本而不同，即使对相同条件下制备的样本也是如此。这种现象说明，电子在金属粒状薄膜中传导是一个高度可选择的过程，并且电子的传导仅由具有最大电导率的少数特殊路径决定。图8.15给出了纵向结构测试样本的*I-V*特性曲线，可以清晰地观察到一个CB和CS的台阶结构的周期步宽约为10.4mV。每个台阶都对应着单电子对纳米颗粒的一次累加充电。步宽104mV（*kT*）相当于1.6×10^{-18}F的电容。因为隧穿电阻对势垒宽度非常敏感，所以具有最大电导率的电流通路应该含有粒度分布中尺寸大的颗粒。从高分辨率透射电子显微镜平面图（见图8.17a）和剖面图（见图8.17b）可发现，颗粒的最大直径约为5nm。取SiO_2势垒的相对介电常数为3.9，通过镜像电荷法测得Al电极间一个Cr纳米颗粒的电容量为1.5×10^{-18}F，该结果和实验值1.6×10^{-18}F非常吻合。这种吻合证实第一类物质$Cr_x(SiO)_{1-x}$的宏观电导是由单一导电路径决定的，且这个路径是由两个直径约为5nm的铬纳米颗粒串联而成。

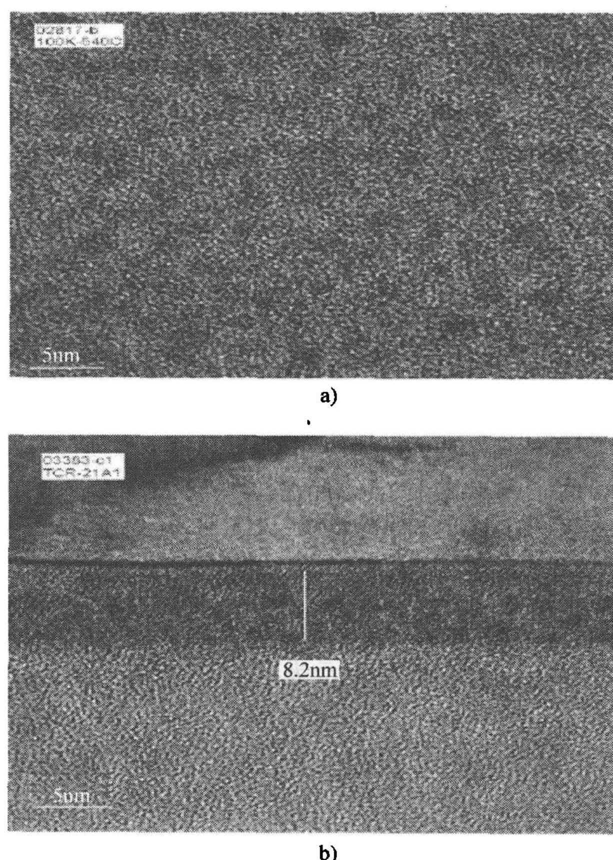


图8.17　$Cr_x(SiO)_{1-x}$粒状薄膜的高分辨透射电子显微镜图

（薄膜沉积在具有400nm厚的热氧化层的（100）Si晶圆上）

a）平面图　b）剖面图

参考文献

1. C.J. Adkins, Conduction in granular metals – variable-range hopping in a Coulomb gap?, Journal of Physics: Condensed Matter, 1 (1989) 1253–1259
2. B. Abeles, H.L. Pinch, and J.I. Gittleman, Percolation conductivity in W-Al_2O_3 granular metal films, Physical Review Letters, 35 (1975) 247–250
3. B. Abeles, P. Sheng, M.D. Coutts, and Y. Arie, Advances in Physics, 24 (1975) 407
4. E.B. Priestley, B. Abeles, and R.W. Cohen, Surface plasmons in granular Ag–SiO_2 films, Physical Review B, 12 (1975) 2121–2124
5. L.G. Feinstein and R.D. Huttemann, Annealing and phase stability of tantalum films sputtered in Ar–O_2, Thin Solid Films, 20 (1974) 103–114
6. B. Abeles, R.W. Cohen, and W. Stowell, Critical magnetic fields of granular superconductors, Physical Review Letters, 18 (1967) 902–905
7. B. Long, K. Li, Y. Qin, Z. Chen, and L. Zhang, Direct current electrical conductivity of a Ge–Au composite thin film near the critical threshold, Journal of Physics: Condensed Matter, 9 (1997) 4175–4183
8. M. Fujii, T. Nagareda, S. Hayashi, and K. Yamamoto, Japanese Journal of Applied Physics, 61 (1992) 754
9. A. Heilmann, U. Kreibig, A. Kiesow, and M. Gruner, Optical and electrical properties of embedded silver nanoparticles at low temperatures, Thin Solid Films, 343–344 (1999) 175–178
10. R.I. Khaibullin, Y.N. Osin, A.L. Stepanov, and I.B. Khaibullin, Synthesis of metal/polymer composite films by implantation of Fe and Ag ions in viscous and solid state silicone substrates, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 148 (1999) 1023–1028
11. C.A. Neugebauer and M.B. Webb, Electrical conduction mechanism in ultrathin, evaporated metal films, Journal of Applied Physics, 33 (1962) 74–82
12. S.K. Mandal, A. Gangopadhyay, S. Chaudhuri, and A.K. Pal, Electron transport process in discontinuous silver film, Vacuum, 52 (1999) 485–490
13. F. Wu and J.E. Morris, Morphology and electrical characteristics of thin aluminum film grown by DC magnetron sputtering onto SiO2 on Si(100) substrate, International Spring Seminar on Electronics 2002, Prague, Czech, May 2002
14. J.I. Gittleman, Y. Goldstein, and S. Bozowski, Magnetic properties of granular nickel films, Physical Review B, 5 (1972) 3609–3621
15. T.J. Coutts, Conduction in thin cermet films, Thin Solid Films, 4 (1969) 429–443
16. G. Dittermer, Electrical conduction and electron emission of discontinuous thin films, Thin Solid Films, 9 (1972) 317–328
17. H. Scher and R. Zallen, Critical density in percolation processes, Journal of Chemical Physics, 53 (1970) 3759–3761
18. E. Darmois, Journal of Applied Physics, 17 (1956) 211
19. J.E. Morris and T.J. Coutts, Electrical conduction in discontinuous metal films: a discussion, Thin Solid Films, 47 (1977) 3–65
20. R.M. Hill, Electrical conduction in ultra thin metal films. I. Theoretical, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 309 (1969) 377–395
21. J.E. Morris, Contact angle contribution to the negative TCR of discontinuous metal films, Thin Solid Films, 29 (1976) L9–L12
22. B. Abeles, P. Sheng, M.D. Coutts, and A. Arie, Structural and electrical properties of granular metal films, Advances in Physics, 24 (1975) 407–459
23. P. Borziak, V. Diukov, A. Kostenko, Yu. Kulyupin, and S. Nepijko, Electrical conductivity in structurally inhomogeneous discontinuous metal films, Thin Solid Films, 36 (1976) 21–24
24. J.E. Morris, A. Mello, and C.J. Adkins, In: G.D. Cody, T.H. Beballe, and P. Sheng (Eds.), Physical Phenomena in Granular Materials, Materials Research Society Proceedings 195, MRS, Pittsburgh, pp. 181–186, 1990
25. J.E. Morris, AC effects in asymmetric discontinuous metal films, Thin Solid Films, 193/194

(1990) 110–116

26. F. Wu and J.E. Morris, Modeling conduction in asymmetrical discontinuous thin metal films, Thin Solid Films, 317 (1998) 178–182
27. J.E. Morris, Recent progress in discontinuous thin metal film devices, Vacuum, 50(1–2) (1998) 107–113
28. C.A. Neugebauer, Resistivity of cermet films containing oxides of silicon, Thin Solid Films, 6 (1970) 443–447
29. L.R.C. Fonseca, A.N. Korotkov, K.K. Likharev, and A.A. Odintsov, A numerical study of the dynamics and statistics of single electron system, Journal of Applied Physics, 78 (1995) 3238–3251
30. C. Wasshuber, About single electron circuits and devices, Ph.D. Thesis, University of Glasgow, 1994
31. E. Bar-Sadeh, Y. Goldstein, C. Zhang, H. Deng, and B. Abeles, Single-electron tunneling effects in granular metal films, Physical Review B, 50 (1994) 8961–8964
32. P. Radojkovic, M. Schwartzkopff, T. Gabriel, and E. Hartmann, Metallic nanoparticles for compact nanostructure fabrication and observation of single-electron phenomena at room temperature, Solid-State Electronics, 42 (1998) 1287–1292
33. R.P. Andres, T. Bein, M. Dorogi, S. Feng, J.I. Henderson, C.P. Kubiak, W. Mahoney, R.G. Osifchin, and R. Reifenberger, Science, 272 (1996) 1323
34. F. Wu and J.E. Morris, Electrical and structural characterization of CrSi resistive films, 46th International Electronic Components and Technology Conference, New Orlean, LA, May, 2003

第 9 章　纳米颗粒磁心电感器：设计、制造和封装

Gopal C. Jha，Swapan K. Bhattacharya，Rao R. Tummala

9.1　引言

技术进步通常会导致过去的展望不再是妄想而变成现在的需求。设备微型化、经济化、多功能化是当今社会的需求。随着摩尔定律推动有源器件向微型化发展，无源器件的发展就相对落后了。随着微型化趋势的进一步发展，电子工业对微型化和更高效无源器件的巨大需求正日益显现。

目前，在一套高端设备中，90% 的器件几乎都是无源器件，这些无源器件占设备电路板总面积的百分比达到 70%[1,2]。电感器是重要的无源设备，已广泛应用于军事、通信、汽车、计算机和其他便携设备。电感器在高频应用中至关重要，尤其在无线（或无线电）通信设备中其重要性更为突出。“电感器”是一个通用术语，指能以磁场的形式储存能量、具有一定电感系数的元件[3]。电感器有广泛的应用，包括 DC-DC 电源转换器、压控振荡器、时钟、过滤器、功率放大器、低噪声放大器、电压调节模块、锁相环和负载点转化器等。

近来，小尺寸、低成本、高品质因数 Q 电感器的制备方法已得到重视。不同研究团队都对如何有效地获得更紧凑的封装进行了各种各样的研究。目前，人们已研究出了一些有效的方案，如 Patranabis 等人[4]、Park 和 Allen[5-7] 及 Chuang 等人[8]提出的创新设计，并对这些方案进行了研究，以便把它们用来提高设备的品质因数和电感值。尽管 Yamaguchi 等人已经研究了微缝技术[9,10]和表面平坦化技术[11]，Allen[12]研究了基于电感器的微机电系统（MEMS），然而人们对高品质因数和高感应系数电感的探索从未停止。

本章全面地综述了电感器件的研究，包括其设计、制造、材料、性能、封装，并将重点介绍在高性能电感磁心中纳米颗粒磁性材料的最新进展。空心电感一般优于磁心电感，因为磁心电感损失较大。对磁心电感而言，用于获得电感系数的高磁导率，用于避免电感系数急剧减少的高饱和磁化强度，用于避免涡流损耗的高阻抗、低矫顽力及高频特性等都是大幅减少线圈数、获得满足要求的电感的关键参数，从而能够促进设备向小型化发展。纳米颗粒磁性材料的低维度、小尺寸等特性使电感器件的交流耦合性能增强。同时，通过增加自由度使得客户化定制电感器性能变得容易，这使得纳米颗粒磁性材料成为高性能设备高紧凑化的良好选材[13]。在纳米级别上新增的性能与经典磁理论不能很好地吻合。在这个方面，Herzer 等人

关于纳米结构局部各向异性和其组分相互作用的建模研究具有重要意义[14,15]。本章将介绍纳米材料新型磁特性的演化中出现的基本概念。而且，必须设计出经济、明确的制造过程，才能把相关研究成果转化为相应的工业化生产。纳米结构材料的旺盛需求需要先进的样本生长技术，如溅射、等离子体增强沉积、电子诱导沉积和图形转移技术等，以便实现纳米级的尺寸特征，而这已经超越常规光刻技术的范畴[13]。本章也对兼容制造工艺做了简要的介绍。

9.2 电感器设计

器件性能取决于两个关键因素——设计和材料的固有性质。设计需要解决电气、机械和可靠性等问题。经过仔细封装的新颖设计，能够大大提高器件的性能，这不是材料的固有性质和简单设计所能达到的。圈数、金属迹线宽度和间距、内径外径都是重要的设计参数。人们已经提出了很多设计来实现高品质因数的电感器。本章介绍其中的几个重要设计。

9.2.1 螺旋电感器

螺旋电感器因为效率高、制作过程简单而被广泛研究。因为这种电感器设计很容易获得大截面积的磁心，所以它的品质因数很高。很多研究者都研究过空心和磁心螺旋电感器。Yamaguchi 等人报道了这种设计的各种变种，包括封闭磁路螺旋电感器[10]、夹心螺旋电感[16]、对顶铁磁性螺旋电感器[17]、微缝螺旋电感[9,10]和表面平坦化螺旋电感器[11]。他们还报道了各种有更好性能的图形化螺旋电感器[10]。人们已经研究了螺旋电感器的多种磁心，包括 Co-Zr-Nb[18]，Co-Fe-B[19]，Co-Fe-B-N[20]和 Fe-Hf-N[21]。据报道，这些电感器的品质因数均高于 10。螺旋电感器可设计成正方形、六角形、八角形和圆形等各种形状[22]。图 9.1 所示为其中一些形状的示意图。据报道，多边形螺旋电感器有更高的品质因数和更好的性能。

最近几年，射频技术将互补金属氧化物半导体（Complementary Metal Oxide Semiconductor，CMOS）当作使能技术。但导电基板的相关问题限制了电感器的使用。为了实现超高频应用，Hizon 等人[23]提出了单片螺旋电感器的多种多边形设计方案。图 9.2 给出了正方形和八角形电感器的性能对比关系。从中可以看出，八角形电感器的品质因数高于正方形，因为八角形螺旋电感器的串联电阻较小；另外八角形结构的并联电容更低，因为它中空结构更多。

螺旋电感器的电感 L 受许多参数影响，如线圈数 N 和填充比 R_{Fill}。填充比定义为外径和内径之差与平均直径 D_{Avg} 的比值[22]。L 与 N 和 R_{Fill} 的关系如下：

$$L=\rho_{\mathrm{L}}ND_{\mathrm{Avg}}\ln(8R_{\mathrm{Fill}}) \tag{9.1}$$

式中，ρ_{L} 为由材料决定的常数。因此，要保证器件的高性能，就必须对上述参数进

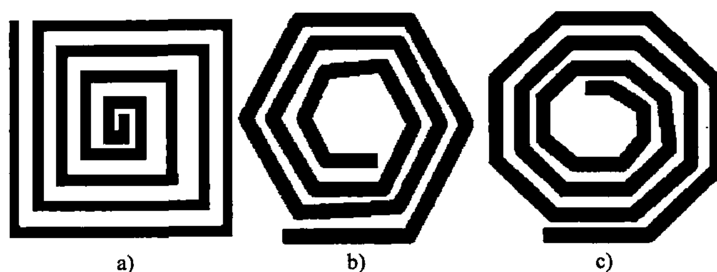


图 9.1　多边形螺旋电感器（©IEEE 1999）[22]
a）正方形　b）六角形　c）八角形

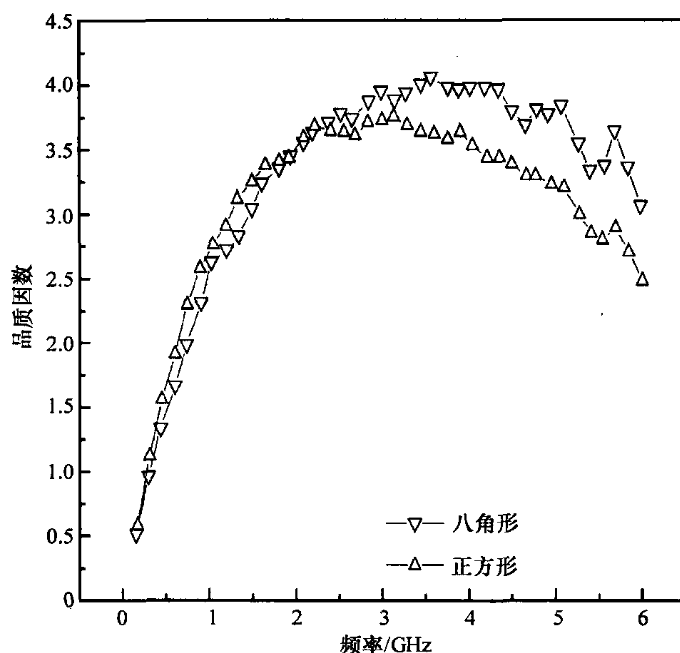


图 9.2　3-nH 正方形和八角形螺旋电感器品质因数的对比关系（©IEEE 2005）[23]

行优化。

9.2.2　环形电感器

为满足大电流、大功率的电子应用，Liakopoulos 和 Ahn[24] 提出了一种新颖的环形电感器设计，如图 9.3 所示。这种电感器的部分重要设计参数包括：线圈匝数 N、线圈长度 L_{coil}、空气间隙长度 L_{gap}、磁心材料的相对磁导率 μ_{rel}、有效磁路面积 A_{mag} 和有效间隙面积 A_{gap}[24]。其有效电感的理论表达式为

$$L = \frac{0.4 \times 10^{-8} \pi N^2}{\dfrac{L_{coil}}{\mu_{rel} A_{mag}} + \dfrac{L_{gap}}{A_{gap}}} \tag{9.2}$$

由该式可明显地看出，线圈匝数的增加可以提高电感值；同时，增加有效间隙面积和有效磁路面积也能提高电感值。

据报道，在低频（<2kHz）情况下，对于含有无空气间隙坡莫合金平面形磁心的电感器而言，其电感值高于10μH，其直流电阻低至1~4Ω，因此这种电感器适于功率应用[24]。然而，在高频情况下，其电感值却急剧降低。通过在磁心中增加空气间隙及通过采用螺旋形磁心代替平面形磁心，这两种方法都可以提高其高频性能。上述两个设计都采用了在磁通回路中加入空气间隙的方法来减少高频涡流损耗。

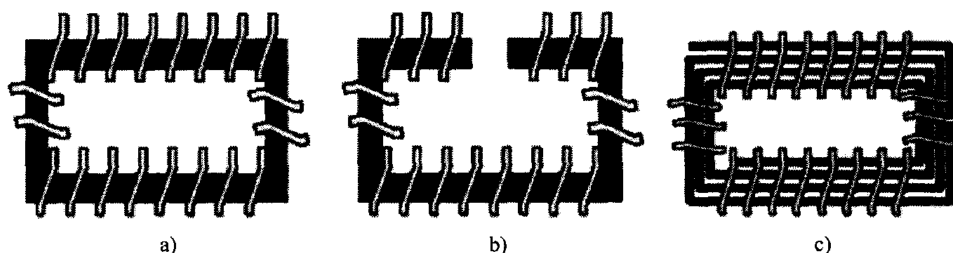


图 9.3 环形电感器的不同设计方案（©IEEE 2005）[24]
a）没有空气间隙的磁心 b）带有空气间隙的磁心 c）螺旋形磁心

9.2.3 螺线管电感器

大多数独立电感都是螺线管型的。螺线管电感器有高电感值、高品质因数和低直流电阻值[25]。然而，高频时，低效的封装和高漏电流是螺线管电感器的缺点。除此之外，导线间隔所导致的寄生效应和基板的介电常数也是需要考虑的主要问题。Edelstein 和 Burghartz[26]对螺旋电感器和螺线管电感器磁性能进行了对比。据他们报道，与螺旋电感器相比，螺线管电感器的磁通量由自身线圈决定，不易产生涡流损失，但是螺线管电感器的基板损失和螺旋电感器相当。

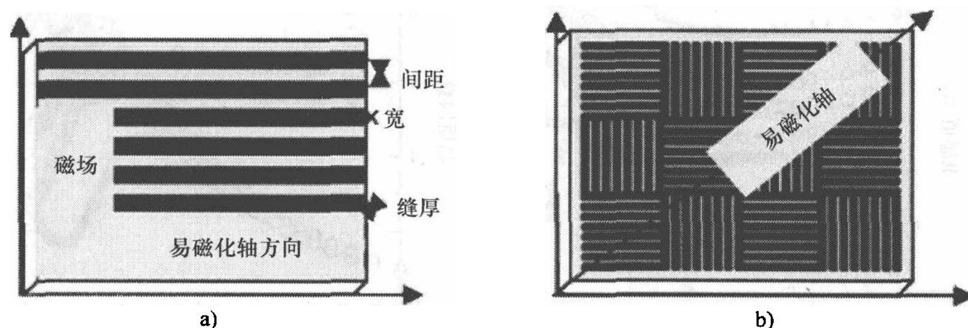
9.2.4 微缝电感器

在无线和通信等高频应用领域，损失是关键参数。考虑到材料因素，空心比铁磁心好。但高磁导率的铁心有高电感，从而能减少特定应用场合所需的线圈匝数。人们已经提出了新颖的设计来减少磁心损失，如沿易磁化轴方向在磁心材料增加微缝（Microslit）。微缝所带来的参数可控制磁心的形状各向异性和静磁能，从而避免高频铁磁共振（Ferromagnetic Resonance，FMR）[9]。这种设计通过确保磁路完全闭合，来显著降低涡流损失和漏磁通[27]。减少漏磁通十分重要，因为它不仅不能增加有效电感，还会干扰电子电路。人们采用许多不同参数来表征微缝电感器的设计，以确保较高的品质因数。这些参数包括现有技术与微缝制造技术的兼容性、热应力和稳定性、与退磁和磁轴配置相关的易磁化轴方向 、几何设计、漏磁通、寄生电容[10]。

通过图形转移技术，可在铁磁薄膜上制备微缝电感器。最简单的图形含有沿易磁化轴方向分布的微缝（见图 9.4a）。微缝的宽度和间距及磁心材料是重要参数，将决定各向异性的磁场、有效退磁场 N_d、铁磁共振、电感和品质因数 Q[9]。

很多研究团队已经证实，含有微缝的电感磁心有更好的性能。Yamaguchi 等人[9]通过微图形沉积溅射法制造了厚约 200nm 的 CoNbZr 磁性薄膜。该薄膜除自身磁场强度 10Oe㊀外，还增加了增强型各向异性场 70Oe。当微缝厚为 200nm、宽 20nm、间距 4μm 时，铁磁共振频率高达 2.5GHz，同时品质因数也提高了。对微造型的 FeAlO 薄膜进行的类似研究工作表明。当微缝的宽度增加至 2000nm 时，在 1GHz 频率下，微缝电感器的品质因数从 5.6 增加到 7.7。这是因为微缝有效地降低了电阻[17]。

然而，上述单向造型（Patterning）的薄膜只利用了薄膜可用面积的一半。如果对其进行改进设计以利用更多的面积，则器件性能将进一步提高。图 9.4b 所示为改进型设计，它含有选择性的微造型过程，以形成双向的微丝阵列[28]。选择性的微造型过程能将易磁化轴分解为两个方向，从而充分利用薄膜较大的形状各向异性。这种布置方式通过激发难磁化轴激活了整个薄膜。另外，这种方式进一步提高了铁磁共振频率。



a)　　　　b)

图 9.4　含有图案化微缝的电感磁心

a）沿易磁化轴的单向缝[9]　b）双向微缝结构（© IEEE 2000）[28]

这种微图形（Micropattern）的典型制作流程包括：先是磁性薄膜沉积，然后是用于微造型过程（Micropatterning）的离子铣销或者光刻过程。

Yamaguchi 等人[28]报道了通过离子铣销工艺在 100 ~ 300nm 厚的非结晶 $Co_{85}Nb_{12}Zr_3$ 薄膜上制备双向微缝的过程。非结晶 $Co_{85}Nb_{12}Zr_3$ 薄膜是通过射频磁控溅射而沉淀得到的。据报道，这种图形结构的矫顽磁场低至 0.4 ~ 0.7Oe，而且有效各向异性场也得到了改善。对于 100nm 的薄膜，有效各向异性场高达 30Oe。另外，频谱图也得到了改善。与无缝隙的垂直对齐的电感相比，微缝电感器的实际磁

㊀ 奥斯特，1Oe = 79.5775A/m。

导率在更高频率下也不会衰减。与空心电感器相比，当微缝电感器含有 5nm 厚的 Ti 底基层时，微缝电感器的电感（7.5nH）增加了约 11%。这种微缝电感器的品质因数（6.3）和空心电感大致相当。

据 Baba 等人报道[29]，带有 10μm 线宽和 1μm 间距的双向图案薄膜电感器有更大的电感（8.2nH），该电感值是类似的单轴磁性薄膜电感器电感值的两倍。应该注意到，上述的电感值加倍是因为微缝宽度和其他参数发生变化导致的。

如前所述，微缝宽度是决定微缝电感器品质因数和电感值的参数之一[28]。图 9.5a、b 所示为不同微缝宽度下，双向微缝电感器的品质因数和电感随频率的变化关系。同时，图中也对双向微缝电感器和空心电感器进行了比较。从图 9.5a 所示可以看出，在所有值得研究的频率范围内，磁心电感器的电感值比空心电感器高。在电感器中引入微缝，降低了电感器在低频率范围内的电感值，且随着微缝宽度的增加，电感值降低得也越大。然而，从图 9.5b 所示可以看出，微缝电感器的品质因数得到了显著提高，且随微缝宽度增加，品质因数进一步提高。

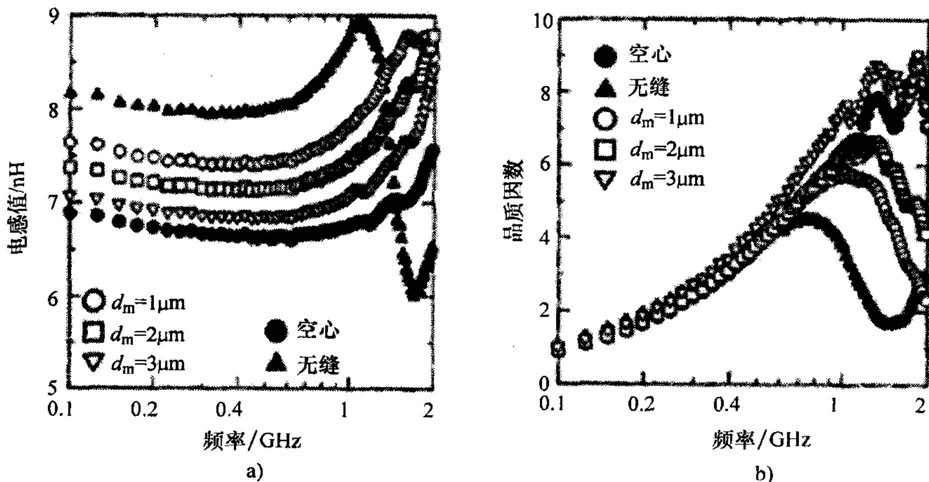


图 9.5 双向微缝 CoNbZr 薄膜磁特性（©IEEE 2000）[28]

a）电感值 b）品质因数

正交缝或者十字缝代替平行缝，也能提高可用磁薄膜面积的利用率[11]。图 9.6a、b 分别给出了这两类微缝设计的示意图。

Yamaguchi 等人[11]研究了把上述设计应用在带有 $Co_{85}Nb_{12}Zr_3$ 薄膜磁心的普通 Al-Si 螺旋线圈后形成的电感器。图 9.7a、b 给出了这些电感器的磁性能。从图 9.7a 所示可得出，没有微缝或带有十字微缝的电感器电感值比空心电感器大 21%，其峰值电感频率达到 1.3GHz。相比正交缝和平行缝电感器，十字缝电感器有最高的电感值。通过人为控制退磁场和静磁能量，铁磁共振频率转向更高的频率范围，同时涡流损耗也降低了。然而，由于其电阻值很大，从图 9.7b 所示可观察到品质

因数的下降。

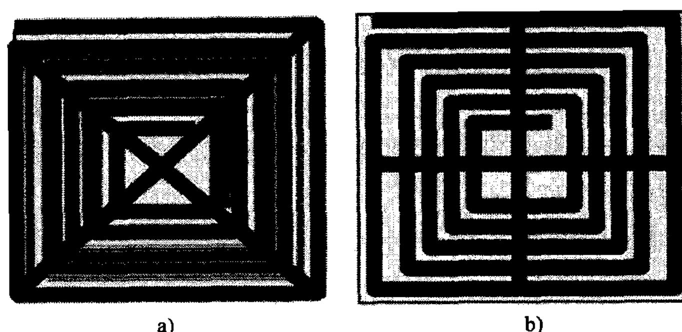


图 9.6 微缝加工的电感（©IEEE 2000）[11]

a）正交缝 b）十字缝

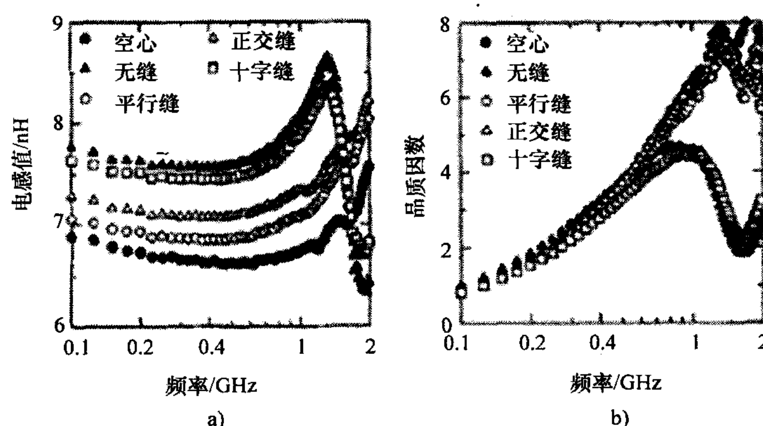


图 9.7 不同微缝结构电感器的磁特性（©IEEE 2000）[11]

a）电感值和频率的关系 b）品质因数和频率的关系

9.2.5 表面平坦化技术

线圈表面粗糙会恶化电感器的磁性能。表面平坦化技术能同时提高电感器的电感值和品质因数[11]。表面平坦化技术可以降低表面粗糙度，因此可以使线圈和磁性薄膜的间隙变小，并接近常数。Yamaguchi 等人[11]利用表面平坦化技术将表面粗糙度降低至 1.2nm，电感频率显著增强至 2GHz。频率为 1GHz 时，平坦化电感器的电感值达到 8.26nH（比空心电感器高 22%，比非平坦化电感高 2%）。线圈和磁性薄膜的间距减小，使磁性薄膜附近的磁场增强，从而使电感值增加。由于采用了平坦化技术，品质因数也提高 14%。

9.2.6 磁路闭合型电感器

Yamaguchi 等人[10]发现，对微图案化的磁膜相对于螺旋引线的排列进行优化能够提高磁心螺旋电感器的磁性能。他们研究了不同排列方式的图形化磁性薄膜，并比较了优化后的图形化磁膜和非图形化薄膜。图 9.8 所示为不同排列方式的图形化薄膜。各排列类型的简介如下：

1）平片型电感器的磁性薄膜没有微缝，并且磁性薄膜的顶边和底边上均没有微缝，也没有终止性的结构。

2）对齐型电感器中，磁性薄膜正对螺旋引线。

3）交替型电感器中，磁性薄膜对准螺旋引线的间隙。

4）磁路闭合型电感器与对齐型电感器类似，只是闭合型电感器中，磁性薄膜的顶边和边边上存在终止性的封闭结构。

交替型电感器中，螺旋引线的中部正对薄膜的间隙，而螺旋引线的中部处漏磁通达到最大，因此交替型电感器的平面内涡流损失最大。

线圈间任意的电压差都会导致位移电流。平片型和交替型电感器能对电压差导致的位移电流进行分流，而这可能会降低其自共振频率[10]。

图 9.9 给出了各种类型电感器的性能变化对比关系。

从该图可以看出，平片型、封闭型、对齐型和交替型电感器的电感值依次降低。由于两个磁层有重叠，封闭型的铁磁共振频率低于交替型或者对齐型，但高于平片型电感器。

空心电感器的谐振频率为 15GHz，而磁心电感器的谐振频率为 10GHz。考虑寄生电容和自身电感后，磁心电感器的铁磁共振频率范围为 1 ~3GHz。

平片型、交替型、封闭型、对齐型电感器和空心电感器的谐振频率依次增加。谐振频率由薄膜的固有电导率决定。空心电感器的谐振频率最高，是因为空心电感器中没有导电性的薄膜。对齐型电感器中两薄膜间的终止结构增加了寄生电容，所以自振频率低于封闭型和对齐型。平片型电感器的电极最大，因而其寄生电容值最高，所以其谐振频率最低。

封闭型、对齐型、交替型电感器和空心电感器的直流电阻值依次降低。由于品质因数和电阻呈负相关，所以交替型电感器品质因数（高达 13）高于其他类型电感器（见图 9.9b）。然而，由于铁磁共振的影响，品质因数在 3GHz 处出现局部降低。

9.2.7 复合平面电感器

对低直流电阻和高额定电流的微型电感器的需求带动了复合薄膜电感器的研究。Yamaguchi 等人[16]用夹层结构来增加电感器的品质因数。美国威世集团（Vishay Group）公司[30]通过把低磁导率的铁-树脂复合材料和磁电机点火线圈（永

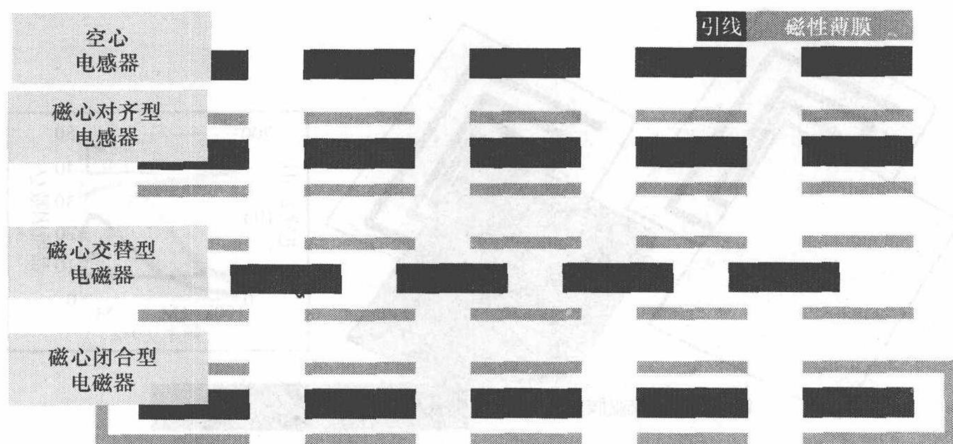


图 9.8　磁性薄膜相对螺旋引线的不同位置剖视图[10]

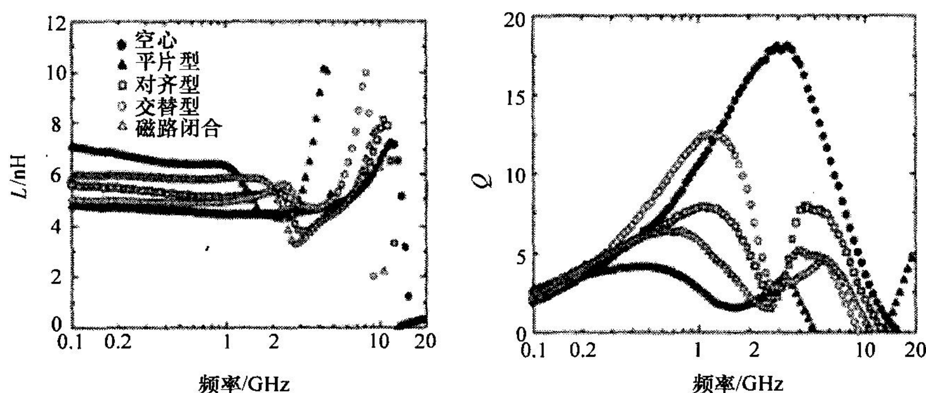


图 9.9　不同电感器的磁特性和品质因数随频率的变化对比关系[10]

磁线圈）按压在一起，从而得到高品质因数的电感器。然而，铁粉很容易被氧化，所以需要一个惰性层。同时，这种电感器非常厚（3mm），这也限制了电感器的大小[30]。Kowase 等人[31]提出，采用锰锌铁氧体/聚酰亚胺复合磁心来避免这个问题。据报道，这种薄膜的饱和磁感应强度 M_s 非常大，约 2kGs㊀，并且在磁场强度高达 2.5kOe 时仍未饱和。这种结构有两种设计方案：在方案 1 中，正方形螺旋线圈位于顶部和底部的复合磁性薄膜磁心之间；在方案 2 中，同样的螺旋线圈则介于顶部的复合磁性薄膜磁心和底部的厚度为 1mm 的镍锌铁氧体基板之间。图 9.10 所示为两种设计的示意图。

研究发现，电感值随薄膜厚度的增加而增加。第一种类型中，薄膜厚度达到 300μm 时发生磁饱和，而第二种平面电感则在薄膜更厚时还没有发生磁饱和。这

㊀ 高斯，$1Gs=10^{-4}T$。

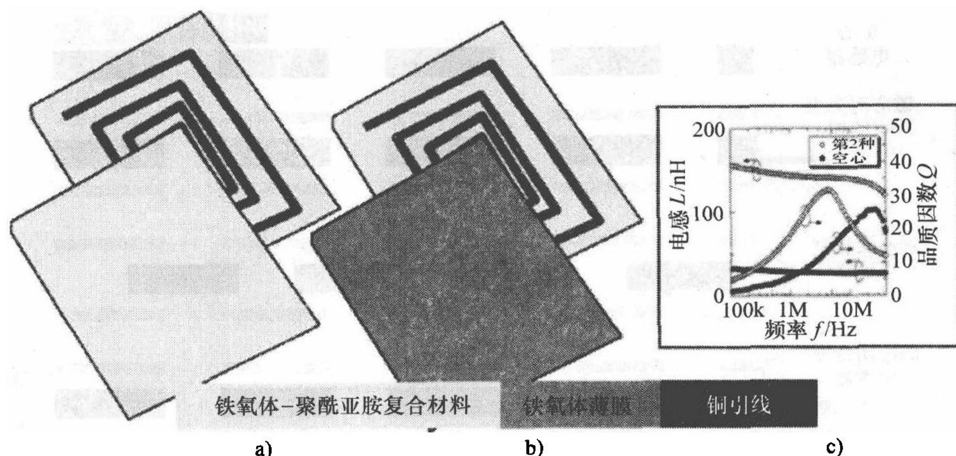


图 9.10 复合磁心电感（© IEEE 2005）[31]

a）正方形螺旋线圈位于顶部和底部的复合磁性薄膜磁心之间

b）同样的螺旋线圈位于顶部的复合磁性薄膜磁心和底部的厚度为 1mm 的镍锌铁氧体基板之间

c）第 2 种电感和空心电感的磁特性对比图

种区别是由于铁酸盐基板层的磁导率很高。从图 9.10c 所示可以看出，第二种类型电感器比空心电感器大 3 倍多，并且品质因数也提高了。

9.2.8 悬空空心电感器

损耗和寄生现象是封装设计中的主要问题。通过使用悬空空心电感器，能够解决这个问题。如同螺旋电感器一样，悬空空心电感器中线圈和中心磁头在空间上是分隔开的，因此气隙能降低绕组的电容。此外，在达到饱和之前，悬空空心电感器的直流承载能力也增加了。图 9.11 所示为这种设计的示意图。Goldfarb 和 Tripathi[32] 通过气桥技术把空心螺旋电感器和晶体管集成起来，电感器和基板之间有 3μm 的间隙。

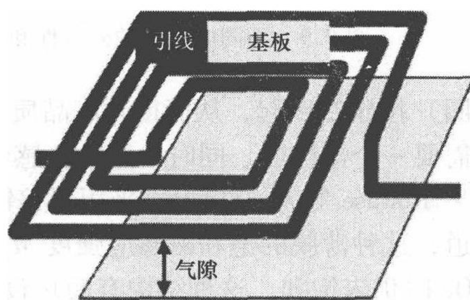


图 9.11 悬空空心电感器[7]

Park 和 Allen[7] 通过表面微加工技术改进了悬空空心电感。电感器和基板的气隙高达 60μm，并通过电镀沉淀了一层厚的铜导线。厚的铜导线可以增加电感器的品质因数。他们还展示了基于这些电感器的 *LC* 滤波器。相比气桥技术，这种设计的优势是铜镀层可确保较大的气隙。而且，厚的铜镀层增加了横截面积，从而减少了直流电阻。

Chang 等人[33] 研究了硅基板上的悬空空心电感器。在这种设计中，通过对电感器线圈下方的硅基板进行选择性刻蚀来实现气隙，从而使损耗硅的影响降至

最低。

Chuang 等人[8]还通过使用玻璃微凸缘键合（Glass Microbump Bonding，GMBB）技术，制备了另一种气隙螺旋电感。Kim 和 Allen[34]也研究了气隙对螺旋管电感器的影响。这种气隙是通过微加工和电镀得到的。

9.3 制备方法

研究成果转化为可用的产品需要经济的、明确可行的制造过程。对纳米结构材料的高需求量需要先进的样本生长技术，如溅射、等离子体增强沉积、电子诱导沉积和成型技术，来获得常规光刻技术无法实现的纳米级结构特征[13]。纳米颗粒磁心电感器整个制备工艺包括：薄膜沉积、造型（Patterning），以及必要时可进行表面处理和退火处理（磁场和/或高温退火）。

为了沉淀磁性薄膜，人们已经对多种薄膜沉积工艺进行了研究，如射频磁控溅射（Radio Frequency Magnetron Sputtering，RFMS）、电镀（Electroplating）和等离子体增强化学气相沉积（Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition，PECVD）。

电镀是最受欢迎的技术，因为它成本低、制作简单、工艺温度低。电镀指的是材料在电流影响下在导电表面上沉积的过程，它对后光刻处理十分有用。然而，这种电沉积法不适于生成复杂的化学计量结构。为了获得复杂的化学计量磁性薄膜，人们对射频溅射进行的研究最多。

旋涂技术和溶胶-凝胶方法用于磁心等高分子复合材料的沉积。最近，旋喷磁性薄膜引起了广泛关注[35-39]。

对于导体和磁性薄膜的设计，造型技术是十分重要的工序。正如本书 9.2 节所阐述的，造型后（Patterned）的磁性薄膜能提高电感器的高频性能。合理的造型设计能够增加电感器的各向异性和直流电阻，这就使设计者能在一片薄膜中设计出可调节的电感分布[13,40]。此外，成型技术还能抑制造型后薄膜边缘处的闭磁畴结构[40]。

光刻技术是一种典型的成型技术。特征尺寸非常小的合理设计只能通过先进的光刻技术实现。Martin 等人[13]对光刻技术进行了全面的研究，并对光刻技术做了若干修改，使其对材料和技术更兼容。为满足多层三维微电感组件的制造，人们发明了一种新的光刻技术 UV LIGA（紫外光为曝光光源，由 X 射线光刻、电铸成型和塑铸成型三个主要工艺步骤组成）技术[24]。

其他成型工艺包括微加工[7]和离子铣[10]。表面微加工的工艺成本低，并能与集成无源技术兼容。人们已经研究了微加工工艺，以利用这种技术来制造悬空电感器。牺牲层（聚酰亚胺）预沉积技术也能制造悬挂心。

微机电系统这样的先进技术已被延伸应用于感应元器件领域。近来，人们已经报道了一系列基于微机电系统技术的电感器制造工艺[12]。

射频电感器通常需要具备沿导线长度方向的磁畴结构。磁畴结构的对齐可由不同的退火加工工艺实现，如非磁场退火、静磁场退火和旋转磁场退火等。

9.4 纳米颗粒磁心材料

更高效、更紧凑、更多功能是电子行业的发展趋势。电感器会一直是大体积元件，除非采用嵌入式薄膜来实现电感器。通过采用新发现的高性能材料来制备磁心，能在不降低电感器性能的情况下减小电感器的尺寸[41]。利用高磁导率和高磁通的磁性材料，通过减少线圈数目，就降低了电感整体尺寸；线圈长度减小，又能降低线圈损耗；尺寸减小，可以增加共振频率；线圈长度减小也能降低寄生电容；由于磁通量和磁心相关，涡流损失也降到最低。这样就减少了线圈和基板之间所需绝缘体的厚度，甚至对低阻基板也是如此。

微米颗粒磁心自身的局限性，使得它不能满足电子器件的需求，特别是在高频时，因为这时磁心材料自身导电性造成的损失非常大。此外，涡流损耗会降低磁导率，从而降低器件的电感。一种补救方法就是采用高阻材料来制备电感器。然而，高阻材料会降低电感器的品质因数[42]。所以，为了满足目前的使用要求，研发新型材料的需求也日益增长。

超高磁导率、超软纳米薄膜的出现解决了这个问题[43]。研究表明，纳米结构能提高材料的静磁和动磁性能。采用纳米超薄磁膜来提高磁性能似乎不服从经典理论[44]。依据经典物理，有效矫顽磁场强度 H_{CK}是内禀矫顽力的总和，内禀矫顽力是由磁致伸缩残余应力、非磁体夹杂物和晶界高能变形区引起的[45-47]。下面两个方程式分别表示由经典理论[44,48,49]确定的晶界区矫顽力和初始相对磁导率 μ_r（理论值）：

$$H_C = \rho_C \frac{\gamma_W}{J_S D} \tag{9.3}$$

$$\mu_r = \rho_\mu \frac{{J_S}^2}{\mu_0 \sqrt{AK_1}} D \tag{9.4}$$

式中，γ_W为由各向异性常数（K_1）、晶格参数和居里温度决定的边界能；J_S为饱和极化强度；D 为粒径；μ_0为磁导率；A 为交换刚度；ρ_C和 ρ_μ为依赖材料的常数。可以看出，随着晶界面积增加，也就是晶粒尺寸减小，矫顽力会增加，磁导率会降低。

Herzer[49]的纳米材料各向异性和矫顽力模型显示，经典定律不能很好地适用于纳米尺度。纳米尺度的临界现象将产生一些吸引人的性质。经典定律只适用于颗粒粒度大于铁磁交换长度的场合，这时铁磁交换作用才不会抑制磁晶的各向异性[50]。

因为大晶粒中磁化容易沿易磁轴方向对齐，且在晶粒内会形成磁畴区，所以大晶粒的磁化是磁晶各向异性作用的结果。磁晶各向异性可由易磁轴和难磁轴 B-H

磁滞回线的差异性来衡量。然而，在纳米尺度，磁化由磁各向异性能和铁磁交换能共同决定。铁磁交换作用能使磁矩对齐，并限制磁化沿易磁轴方向对齐。如果晶粒粒度小于有效交换作用强度 L_{ex}，矫顽磁力和磁导率分别由下式[49]给出：

$$L_{ex} = \sqrt{\frac{A}{\langle k \rangle}} \tag{9.5}$$

$$H_C = \rho_C \frac{K_1{}^4 D^6}{J_S A^3} \tag{9.6}$$

$$\mu_r = \rho_\mu \frac{J_S{}^2 A^3}{\mu_0 K_1{}^4 D^6} \tag{9.7}$$

式中，$\langle k \rangle$为各向异性密度，它由各向异性能的平均波动幅度决定；其他常数上文已经论述[49]。

因此，在晶粒粒度低于有效交换耦合长度时，固有各向异性低的材料，例如强磁性铁镍合金，有很低的矫顽磁力和很高的磁导率，如图 9.12 所示。可以看出，当晶粒粒度等于 L_{eff} 时，矫顽磁力最大，磁导率最小。矫顽力和各向异性的急剧变化可以由交换作用的平滑部分解释，平滑部分平均了各向异性的局部波动，因而磁化过程中净各向异性非常小。

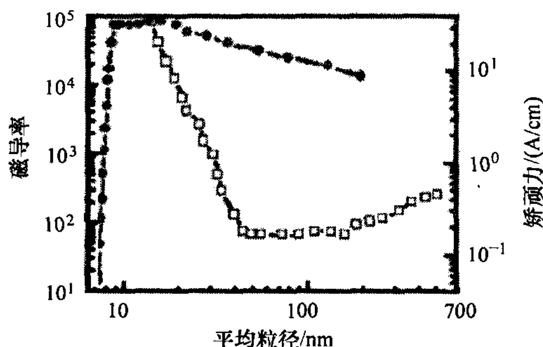


图 9.12　初始磁导率和矫顽力随平均粒径 D 的变化规律（©IEEE1990）[49]

纳米结构不仅能降低矫顽磁力、增加磁导率，它还能限制高频损耗。涡流损耗、铁磁共振损耗、兰道-利弗席兹（Landau-Lifshitz，LL）阻尼损耗等各种损耗机制限制了磁性薄膜的高频适用性[43]。涡流损耗，例如电阻损耗、空间层耦合电容等，是由薄膜的电导率、形状和厚度决定的。由于涡流损耗的作用，无限宽薄膜的截止频率为

$$f_{cutoff} = \frac{4\rho}{\pi \mu_0 \mu_i d^2} \tag{9.8}$$

式中，ρ 为薄膜的电阻率；μ_i为薄膜的固有初始磁导率；d 为薄膜的厚度[43]。

给薄膜涂上外加的或者自生氧化物膜及增加薄膜的直流电阻，是降低涡流损耗很普遍的方法。但是，前者不能提高频率响应，后者会降低品质因数[40]。先进的工程纳米材料能够优化高电阻率值（降低涡流损耗），同时提高品质因数。

当外加磁场的频率和材料自身的频率相同时，会产生铁磁共振损耗和 LL 阻尼损耗[43]。LL 阻尼损耗是由退磁区、磁化色散、磁畴的波纹状区域等结构性因素决

定的。单向退磁场薄膜的铁磁共振频率为

$$f_{FMR}=2\pi\gamma\sqrt{H_k\mu_0M_s} \tag{9.9}$$

式中，γ 为回旋磁常数；H_k 为平面内各向异性场。当夹层结构的层厚低于交换耦合长度时，夹层结构中也会产生纳米薄膜中观测到的临界现象。Dirne 等人[51]在 Fe/CoNbZr 多层膜结构中发现了这类临界现象。

上述内容增强了纳米颗粒磁性材料性能的吸引力。特殊设计的材料能同时获得低各向异性和低磁致伸缩，例如对低各向性纳米材料进行掺硅处理能降低其磁致伸缩。人们已经研究了基于纳米颗粒薄膜、纳米复合薄膜和纳米级层夹心结构的各种纳米结构。一般来说，热门磁力材料可分为三大类：铁基，钴基，铁-钴基。纳米级聚合物复合材料和先进新材料也非常具有吸引力。

9.4.1 铁基纳米结构磁心

在电感应用领域，坡莫合金（Fe-Ni）是最受欢迎的铁基合金[40,52-60]。在 Ni 成分为 30% ~ 80% 时，其磁性能最优[48]。短程原子匹配作用使其各向异性良好[61,62]。磁特性是晶态各向异性和磁致伸缩作用的结果。电感器的磁致伸缩定义为电感器对磁化的机械响应（即电感器在变化磁场下的形状变化）。电感器的磁致伸缩越低，其磁导率越高，也能避免机械应力导致的磁各向异性，还能降低噪声，例如电压调节器模块中的开关模式转化器和高保真音响放大器中的环形电感。

在坡莫合金中加入铜、硅、铝等有色金属元素，能降低它的磁致伸缩。Yoshizawa 等人[63]报道特细（约 10nm）$Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ 合金由于加入了铜和硅，所以降低了磁致伸缩。Herzer[49]也取得了类似的效果。上述合金（$Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$）的变体在市场上以品牌 Vitroperm-800（微晶材料-800）出售[64]。对上述合金进行的显微结构研究发现，在 Fe-Si 体心立方单元中均匀地分布了超细颗粒。

在坡莫合金中掺入氮和铝，也能增加饱和磁化强度 M_s。据报道，一种 Fe-Al-N 合金的饱和磁感应强度大于 20kG[65,66]。这种优良的特性只局限于非常狭小的合金成分范围。相比之下，Fe-Al-O 合金[14]有更好的性能，并适用于更大的合金成分范围。这种合金有高饱和磁感应强度（>12kG）、低直流电阻率（约 500μΩ · cm）和高共振频率（约 2GHz），使得该合金更适合高频领域应用[9,17]。目前，人们已经提出了使用 Fe-Al-O 合金纳米颗粒的电感器磁心设计。Yamaguchi 等人[9,41]研究得到，这类设计有很高的电感值（1GHz 时 100nm 薄膜电感为 8nH）然而饱和磁通会降低它的电感（约为 7.2nH）[17]。

据报道，两相异性非结晶/颗粒铁基合金的涡流损耗较低[21,67,68]。然而，由于其各向异性场低，这种结构的应用受到限制。

9.4.2 钴基纳米结构磁心

与铁基合金相比，钴基合金的磁致伸缩更低。据 Masumoto 等人[69,70]的报道，

钴基合金的磁致伸缩几乎为 0。从图 9.13 所示曲线可以看出，对各种氧化物合金进行的研究显示，只有 Co-Al-O 合金和 Co-Zr-O 合金适用于低矫顽磁力应用[71]。

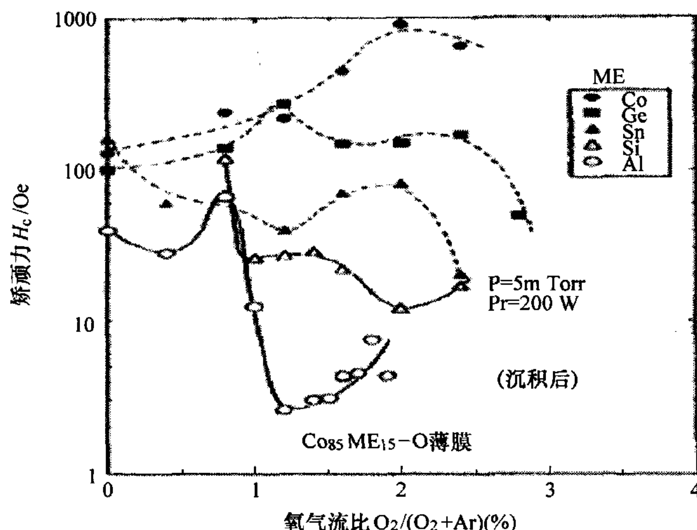


图 9.13　不同组分的 Co-X-O 基合金的矫顽力[71]

研究人员已报道了 Co-Al-O 合金纳米结构薄膜[71,72]。据报道，对于粒度为 53nm 的 $Co_{85}Al_{15}$基氧化物，当面心立方晶格的 α-钴相沿着最低各向异性场平面均匀分布时，具有低矫顽力（约 5Oe）[71]。这是由于磁化不连贯和各向异性能量低。纳米颗粒偶极矩产生的封闭磁畴也显著降低了这种合金的矫顽力[50,73]。由于这种合金薄膜具有高电阻，所以涡流损耗也降到最低。对这种合金进行的能量色散 X 射线分析和电子能量损耗能谱研究指出，合金的颗粒间区域内含有丰富的铝和氧气[71]。这导致了颗粒间区域会被优先氧化，因而增加了合金的直流电阻，减少了涡流损耗。然而，应对氧气浓度进行优化，从而实现磁参数的最优组合。$Co_{85}Al_{15}$基氧化物优化值包括：在 1% 氧气浓度情况下，电阻率 500μΩ · cm（与铁基合金的电阻值一样），饱和磁感应强度 M_s 约 10kG，H_c < 5Oe，H_k 约 70Oe[71]。然而，只有在高温下才可能实现这些优化性质。

相比之下，Co-Zr-O 合金在水冷基板情况下，就能显示出优化性能，这就使得它更适用于 CMOS 技术[74]。对这些合金薄膜进行的研究表明，不同于 Co-Al-O 合金，Co-Zr-O 合金在 Co 浓度为 55% 时没有超顺磁性。此外，对于 Co-Zr-O 合金，不止一种组分（Co 含量为 55% 和 70%）能获得最低矫顽磁力。$Co_{60}Zr_{10}O_{30}$合金薄膜的各向异性磁场高达 150Oe。由于虚拟多磁畴的形成，这些 Co-Zr-O 合金薄膜会达到渗流阈值，此时合金薄膜的 H_c 值非常低。据报道，这些合金薄膜的高频性能非常优良：磁导率实分量接近常数，达到 1GHz；铁磁共振频率等于 3GHz；然而，相对磁导率绝对值却很低（约 60）。

对这类合金纳米结构演化过程进行的研究显示了合金中细分散 ZrO 的初始形态，ZrO 是通过优先氧化而形成的。基体中形成的应力导致纳米结构的形成。基体中 Co 导致的附加应力和 Co 的高浓度，是已知的、影响合金的最终矫顽磁力、各向异性和电阻的主要因素[74]。

与氧化物合金相比，钴的氮化物合金纳米结构的成分组合更为灵活[71]。对结构的研究表明，钴的氮化物合金中非结晶的粒间区包裹着微晶纳米微粒。氮化物各向异性较低（约 35Oe）。

另一种钴基磁性纳米晶合金是 Co-Zr-Nb[9,10,41,75]。这类合金谐振频率低于 1GHz。人们已经研究了通过这种合金制备的各种磁心。这些研究的具体情况可见参考文献 [9，10，41，75]。

9.4.3 铁-钴基纳米结构磁心

铁基和钴基纳米颗粒合金的电阻值能够非常高，因而涡流损耗会较低。然而，在高频时它们的磁导率和饱和磁化强度较低。利用铁-钴（Fe-Co）基的氧化物和氮化物，就能解决这个问题。

依据 Pauling-Slater 曲线，在铁合金系列中 Fe-Co 合金的磁化强度最高（>20kG）[75]。然而，这种合金的高磁致伸缩效应，不允许它再具有高各向异性和低 H_c。利用复合结构可以部分地解决上述问题。在 Fe-Co 合金结构中加入非磁性元素（例如硅和氮），能降低磁致伸缩，因而降低矫顽磁力。在 Fe-Co 合金结构中加入镍元素也能降低矫顽磁力（约 1.2Oe）[76]。与坡莫合金相比，加入镍还能提高饱和磁感应强度。

然而，Osaka 等人[76]发现，这类合金直流电阻率非常低（约 21μΩ · cm），这就限制了它们在高频领域的应用。

在 Co-Fe 氮化物中加入 Al，能把矫顽磁力降至 1Oe。在加入 Al 前，合金的矫顽磁力为 5Oe[77,78]。这类合金的低饱和磁化强度也能被提高至 17.6kG[79]。磁性纳米颗粒和电场诱导原子序列间的各向异性耦合，也导致高磁晶各向异性（约 45.6Oe）[80]。

在 Fe-Co 合金中添加硼元素（B），也能增加 Fe-Co 合金的饱和磁化强度[19]。Minor 等人[81]发现，Fe-Co-B 合金薄膜的饱和磁化强度高达 24kG。

Fe-Co-Zr-O 合金在电感磁心应用中表现出优良的性能[82,83]。随机定向的纳米颗粒合金（约 10nm）能降低矫顽磁力（约 1.9Oe）。随机定向交换耦合的均化效应降低了磁晶体的净各向异性。在 1GHz 下，这种薄膜的相对磁导率能达到 400。与纳米颗粒结构相比，这类薄膜的直流电阻率低，约 36μΩ · cm。这是导电颗粒互连产生的电渗流引起的。对这种微观薄膜结构进行改造，能提高电阻系数。Lee 等人[84]通过确保硅基板上 $Co_{17.08}Fe_{49.76}Zr_{16.24}O_{16.91}$ 薄膜中的 α-Fe（Co）颗粒是纤细而孤立的，获得了高电阻率。然而，这种设计的微观结构提高了氧化物的体积分数，因而会对饱和磁化强度有不利影响。因此，需要控制工艺参数来确保低矫顽磁力、

高电阻、高饱和磁化强度。薄膜的动静磁性能分析表明，对于颗粒（平均粒径 10nm）随机分布的合金结构，矫顽磁力为 0.3Oe，各向异性 44.9Oe，饱和磁化强度 16.8kG，电阻率 462.8μΩ · cm，而且可以同时获得这些性能。相关人员已经报道了高频性能更好的合金薄膜。据报道，在 2GHz 下，这类合金薄膜的相对磁导率能提高至 800。

Fe-Co-Al-O 合金纳米颗粒薄膜也具有优良的性能。与铁基薄膜、钴基薄膜和 Fe-Co-Zr-O 合金薄膜（饱和磁强度分别约为 15kG、15kG[13] 和 16.8kG[84]）相比，通过射频磁控溅射而沉积获得的薄膜（50～1000nm）有更大的饱和磁化强度 M_s（约 22kG）[43]。这种薄膜还有超高的直流电阻率（900μΩ · cm）。随着晶界处的氧化物含量增加，以及 CoFe 颗粒变得更小（CoFe 颗粒完全被 Al_2O_3 或者 FeCo 氧化物基质及纳米颗粒结构分开），薄膜的电阻率会增加。同时，这种薄膜还具有高各向异性和高磁导率。

9.4.4　坡莫合金/Fe-Co 合金薄膜夹层结构

前文已经论述过，传统纳米材料不太适用于高频应用领域。已研究过复合/夹层等特殊结构，以便来解决这个问题[85]。依据 LL 方程，高频应用中，磁性材料需要有高饱和磁化强度、高电阻率和高各向异性[86]。夹层结构能提供 Fe-Co 合金所具备的高饱和磁化强度和磁导率，且能提供坡莫合金所具备的高电阻和高各向异性[10]。Wang 等人[77,87,88] 报道了一种夹层结构，即 $Ni_{0.81}Fe_{0.19}$（5nm）/$Fe_{0.7}(Co_{0.3})_{0.95}N_{0.05}$(100nm)/$Ni_{0.81}Fe_{0.19}$(5nm)。据报道，在夹层结构中加入少量的坡莫合金，就能显著减少夹层结构的矫顽磁力（约 0.6Oe）。据报道，在 1.2GHz 下夹层结构的相对磁导率高达 1000，且几乎恒定不变；然而，电阻率却非常小（50μΩ · cm）。据 Katada 等人[89] 的报道，夹层结构的饱和磁化强度为 24kG，直流矫顽力为 3Oe。

自生氧化物降低涡流损耗。自生氧化物的高电阻及 Fe-Co-N 薄膜的高饱和磁化强度和高各向异性，使得自生氧化物和 Fe-Co-N 薄膜夹层结构适于高频应用[86]。Kakazei 等人[90] 报道了一种夹层结构，在这种结构中，CoFeN 合金在自生氧化物和沉积的非金属氧化物中间。

Hai 等人则研究了另一种夹层结构 $Fe_{70}Co_{30}N$(45nm)/$Ni_{55}Fe_{45}$[91]。这种复合夹层结构由射频反应溅射得到。薄膜电阻随薄膜中氮含量的增加而增加。

人们也制备了一种单层薄膜，它是各向同性的，且具有高矫顽磁力（80Oe）。然而，厚 1nm 的 NiFe 种子层能大幅降低夹层结构的矫顽磁力（约 6Oe），并且由于磁层的有效磁耦合，能获得明确界定的单轴各向异性。这还可以解释为，FeCoN 纳米颗粒沿 NiFe 种子层的外延生长抵消了晶体各向异性和静磁各向异性的一部分。

使用非磁性种子层后，还能观察到夹层结构矫顽磁力的降低[85,87,92]。Ha 等人[75] 报道了另一种夹层结构，由不连续的 CoFeN 薄膜和自生氧化物层构成。这种

结构可由射频磁控溅射而制备（$Co_{30}Fe_{70}$靶材）。CoFeN 薄膜维持在 2nm。自生氧化物层是将薄膜暴露在氧气氛围中形成的。这种夹层结构的矫顽磁力，由磁性氧化层间金属磁性纳米颗粒的交换耦合作用决定。Ha 等人报道，各向异性场和沉积过程中的外加场呈线性依赖关系，外加场 120Oe 时 H_k 为 67Oe，沿难磁化轴的矫顽磁力低至 0.32Oe。他们还研究了薄膜厚度对电阻率的影响，并发现，在 1.6～5nm 范围内，随薄膜厚度的增加电阻率降低。据报道，夹层薄膜结构的饱和磁通量也很高。这是因为在氧化阶段形成了磁性氧化物（$CoFe_2O_4$ 或者 Fe_3O_4）[93]。此外，这种结构的高频性能也很好，在 1GHz 时相对磁导率高达 1100。

9.4.5 新型材料

新一代电子产品需要重量轻、成本低、性能好的材料。移动产品是最重要的推动力。低温共烧陶瓷（LTCC）[42]已部分地解决了上述问题。但是，LTCC 的工艺温度较高而不能和聚合物基板技术兼容。而且，LTCC 技术的高成本也使它不适合应用于消费产品[94]。

最近，人们进行了各类研究，以开发用于电感器磁心的兼容聚合物基复合材料[95-99]。Liu 等人[42]研究出低感应的磁粉填充复合材料。他们还研制出与低温工艺兼容、填充有铁的非晶态镍-锌纳米复合材料。他们还在玻璃晶圆上制作出了含平面金线圈的三层结构。他们把复合材料覆盖沉淀在线圈上，并在不同温度下加热；填充物通过溶胶-凝胶方法制得，并且粒径小于 200nm。填充物体积分数为 20% 时，三层结构的相对磁导率为 150～200，是含 90% 填充物的聚合物基复合材料的 6～8 倍。

9.5 封装问题

封装的最终目的是获得高品质因数、高密度、高可靠性、小尺寸、成本经济的电感器。对片内集成电感的研究发现，采用厚且多孔的硅衬底（通过晶圆）是获得高品质因数射频集成电感器的较好方法[100]。采用低 k 值的苯并环丁烯（Benzocyclobutene，BCB）和电镀铜的光栅金属结构，也能提高品质因数[101]。这种结构的品质因数提高了近 15%，是由于有效电流面积的增加引起串联电阻降低。Waffenschmidt 研究了制备超薄电感器的可能性及限制因素[102]。为满足当今社会对高封装效率、高品质因数、高度微型化电感器的需求，还需要做很多研究工作。

9.6 总结

本章讲述了纳米颗粒电感磁心的设计、封装和材料等方面的内容；介绍了各种类型电感器的设计及这方面的最新进展；回顾了封装问题，并指出为满足

器件微型化要求，必须找到新型材料和先进设计。新型纳米颗粒磁性材料被确定为这类应用的关键因素之一。对于磁心而言，实现电感的高磁导率、避免电感急剧降低的高饱和磁化强度、低矫顽磁力和用于避免涡流损耗的高电阻及优良的高频性能等是大幅降低线圈数量并获得所需电感的关键因素，从而推动器件的有效微型化。为满足高频应用的需求，电感器的磁性能要进一步提高，这就需要进一步研究和开发纳米磁性材料。

参考文献

1. Tummala, R.R., ed., *Fundamentals of Microsystems Packaging*, 1st ed. McGraw-Hill, New York, 2001
2. Yang, R., Atsushi, T., and Wong, C.P. Di-block copolymer surfactant study to optimize filler dispersion in high dielectric constant polymer–ceramic composite. Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf., 34A(11) (2003) 1113–1116
3. http://whatis.techtarget.com/definition/0,,sid9_gci212339,00.html
4. Patranabis, D., Tripathi, M.P. and Roy, S.B. A new approach for lossless floating inductor realization. IEEE Trans. Circuits Syst., CAS-26(10) (1979) 892–893
5. Park, J.Y. and Allen, M.G. High Q spiral-type microinductors on silicon substrates. IEEE Trans. Magn., 35(5) (1999) 3544–3546
6. Park, J.Y. and Allen, M.G. New micromachined inductors on silicon substrates. IEEE Trans. Magn., 35(5) (1999) 3547–3549
7. Park, J.Y. and Allen, M.G. Packaging-compatible high Q microinductors and microfilters for wireless applications. IEEE Trans. Adv. Packag., 22(2) (1999) 207–213
8. Chuang, J., et al., Low loss air-gap spiral inductors for MMICs using glass microbump bonding technique. IEEE MTT-S Int. Microw. Symp. Digest, 1 (1998) 131–135
9. Yamaguchi, M., , Magnetic thin-film inductors for RF-integrated circuits. J. Magn. Magn. Mater., 215–216 (2000) 807–810
10. Yamaguchi, M., Ki Hyeon, K., and Ikedaa, S. Soft magnetic materials application in the RF range. J. Magn. Magn. Mater., 304(2) (2006) 208–213
11. Yamaguchi, M., et al., Improved RF integrated magnetic thin-film inductors by means of micro slits and surface planarization techniques. IEEE Trans. Magn., 36(5) (2000) 3495–3498
12. Allen, M.G., MEMS technology for the fabrication of RF magnetic components. IEEE Trans. Magn., 39(5) (2003) 3073–3078
13. Martin, J.I., et al., Ordered magnetic nanostructures: fabrication and properties. J. Magn. Magn. Mater., 256(1–3) (2003) 449–501
14. Flohrer, S., , Interplay of uniform and random anisotropy in nanocrystalline soft magnetic alloys. Acta Mater., 53(10) (2005) 2937–2942
15. Herzer, G., Anisotropies in soft magnetic nanocrystalline alloys. J. Magn. Magn. Mater., 294(2) (2005) 99–106
16. Yamaguchi, M., Baba, M. and Arai, K.I. Sandwich-type ferromagnetic RF integrated inductor. IEEE Trans. Microw. Theory Tech., 49(12) (2001) 2331–2335
17. Yamaguchi, M., et al., Microfabrication and characteristics of magnetic thin-film inductors in the ultrahigh frequency region. J. Appl. Phys., 85(11) (1999) 7919–7922
18. Shimada, Y., Amorphous Co-metal films produced by sputtering. Physica Status Solidi A, 83(1) (1984) 255–261
19. Munakata, M., et al., Magnetic properties and frequency characteristics of $(CoFeB)_x-(SiO_{1.9})_{1-x}$ and CoFeB films for RF application. Trans. Magn. Soc. Jpn., 2(5) (2002) 388–393
20. Kim, I., et al., High frequency characteristics and soft magnetic properties of FeCoBN nanocrystalline films. Physica Status Solidi A, 201(8) (2004) 1777–1780

21. Viala, B., et al., Bidirectional ferromagnetic spiral inductors using single deposition. IEEE Trans. Magn., 41(10) (2005) 3544–3549
22. Mohan, S.S., et al., Simple accurate expressions for planar spiral inductances. IEEE J. Solid State Circuits, 34(10) (1999) 1419–1424
23. Hizon, J.R.E., et al., Integrating spiral inductors on 0.25 μm epitaxial CMOS process. Asia-Pacific Microw. Conf. Proc., 1 (2005) 1606314
24. Liakopoulos, T.M. and Ahn, C.H. 3-D microfabricated toroidal planar inductors with different magnetic core schemes for MEMS and power electronic applications. IEEE Trans. Magn., 35(5) (1999) 3679–3681
25. Bhattacharya, S.K. and Tummala, R.R. Next generation integral passives: materials, processes, and integration of resistors and capacitors on PWB substrates. J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 11(3) (2000) 253–268
26. Edelstein, D.C. and Burghartz, J.N. Spiral and solenoidal inductor structures on silicon using Cu-damascene interconnects. In International Interconnect Technology Conference, 1998, IEEE, San Francisco, CA
27. Park, J.Y. and Allen, M.G. A comparison of micromachined inductors with different magnetic core materials. In Proceedings of the 46th Electronic Components and Technology Conference, 1996, IEEE, Orlando, FL
28. Yamaguchi, M., et al., Application of bi-directional thin-film micro wire array to RF integrated spiral inductors. IEEE Trans. Magn., 36(5) (2000) 3514–3517
29. Baba, M., et al., RF integrated inductor using a bidirectional micro-patterned magnetic thin film. J. Magn. Soc. Jpn., 25(4) (2001) 1091–1094
30. http://www.vishay.com
31. Kowase, I., et al., A planar inductor using Mn–Zn ferrite/polyimide composite thick film for low-voltage and large-current DC–DC converter. IEEE Trans. Magn., 41(10) (2005) 3991–3993
32. Goldfarb, M.E., and Tripathi, V.K. The effect of air bridge height on the propagation characteristics of microstrip. IEEE Microw. Guided Wave Lett., 1(10) (1991) 273–274
33. Chang, J.Y.C., Abidi, A.A. and Gaitan, M. Large suspended inductors on silicon and their use in a 2 μm CMOS RF amplifier. IEEE Electron Device Lett., 14(5) (1993) 246–248
34. Kim, Y.-J. and Allen, M.G. Surface micromachined solenoid inductors for high frequency applications. IEEE Trans. Compon. Packag. Manuf. Technol. Part C, 21(1) (1998) 26–33
35. Matsushita, N., et al., Ni–Zn ferrite films with high permeability ($\mu' = \sim 30$) at 1 GHz prepared at 90°C. J. Appl. Phys., 91(10) (2002) 7376–7378
36. Kondo, K., et al., FMR study on spin-sprayed Ni–Zn–Co ferrite films with high permeability usable for GHz noise suppressors. IEEE Trans. Magn., 41(10) (2005) 3463–3465
37. Shimada, Y., et al., Study on initial permeability of Ni–Zn ferrite films prepared by the spin spray method. J. Magn. Magn. Mater., 278(1–2) (2004) 256–262
38. Kondo, K., et al., FMR study on spin-sprayed Ni–Zn–Co ferrite films with high permeability usable for GHz noise suppressors. In Digest of the IEEE International Magnetics Conference, 2005, pp. 901–902
39. Fu, C.M., et al., High frequency conductivity of spin-spray plated Ni–Zn ferrite thin films. In Intermag Europe 2002 Digest of Technical Papers. 2002 IEEE International Magnetics Conference, 2002, p. FD11
40. Shimada, Y., et al., Granular thin films with high RF permeability. IEEE Trans. Magn., 39(5) (2003) 3052–3056
41. Yamaguchi, M., et al., Magnetic RF integrated thin-film inductors. MTT-S Int. Microw. Symp. Digest, 1 (2000) 205–208
42. Liu, C.K., et al., Development of low temperature processable core material for embedded inductor. In 2nd International IEEE Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics (POLYTRONIC), 2002, IEEE, Zalaegerszeg, Hungary
43. Ha, N.D., et al., High frequency permeability of soft magnetic CoFeAlO films with high resistivity. J. Magn. Magn. Mater., 290–291 (2005) 1571–1575
44. Mager, A., The influence of grain size on coercive force. Annalen der Physik, 11(1) (1952) 15–16
45. Adler, E. and Pfeiffer, H. The influence of grain size and impurities on the magnetic properties of the soft magnetic alloy 47.5% NiFe. IEEE Trans. Magn., 10(2) (1974) 172–174

46. Pfeifer, F. and Kunz, W. The influence of grain structure and non-magnetic particles on the magnetic properties of high-permeability Ni–Fe alloys. J. Magn. Magn. Mater., 4(1–4) (1977) 214–219
47. Kunz, W. and Pfeifer, F. The influence of grain structure and non-magnetic inclusions on the magnetic properties of high permeability Fe–Ni alloys. AIP Conf. Proc., 34 (1976) 63–65
48. Pfeifer, F. and Radeloff, C. Soft magnetic Ni–Fe and Co–Fe alloys – some physical and metallurgical aspects. J. Magn. Magn. Mater., 19(1–3) (1980) 190–207
49. Herzer, G., Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets. IEEE Trans. Magn., 26(5) (1990) 1397–1402
50. Herzer, G., Grain structure and magnetism of nanocrystalline ferromagnets. IEEE Trans. Magn., 25(5) (1989) 3327–3329
51. Dirne, F.W.A., et al., Soft-magnetic properties and structure of Fe/CoNbZr multilayers. Appl. Phys. Lett., 53(24) (1988) 2386–2388
52. Jing, Z., et al., A novel fabrication and properties investigation of permalloy-SiO2 granular films with induced anisotropy. Mater. Lett., 61(2) (2007) 491–495
53. Weiping, N., Jinsook, K. and Kan, E.C. Permalloy patterning effects on RF inductors. IEEE Trans. Magn., 42(10) (2006) 2827–2829
54. Salvia, J., J.A. Bain, and C.P. Yue, Tunable on-chip inductors up to 5 GHz using patterned permalloy laminations. In 2005 International Electron Devices Meeting Technical Digest, IEDM, 2005, pp. 943–946
55. Gao, X.-y., et al., Application of different magnetic core materials in microinductor. Semicond. Technol., 30(10) (2005) 58–61
56. Wieserman, W.R., Schwarze, G.E. and Niedra, J.M. Magnetic and electrical characteristics of cobalt-based amorphous materials and comparison to a permalloy type polycrystalline material. In Collection of Technical Papers – 3rd International Energy Conversion Engineering Conference, American Institute of Aeronautics and Astronautics, San Francisco, CA, 2005
57. Zhao, J., et al., Radio-frequency planar integrated inductor with permalloy-SiO2 granular films. IEEE Trans. Magn., 41(8) (2005) 2334–2338
58. Kim, J., Ni, W. and Kan, E.C. Integrated on-chip planar solenoid inductors with patterned permalloy cores for high frequency applications. In Materials Research Society Symposium Proceedings, Materials Research Society, Warrendale, PA, 2005
59. Zhuang, Y., et al., Magnetic properties of electroplated nano/microgranular NiFe thin films for rf application. J. Appl. Phys., 97(10) (2005) 10N305-1–10N305-3
60. Kim, J., W. Ni, and E.C. Kan, Integrated on-chip planar solenoid inductors with patterned permalloy cores for high frequency applications. In Materials, Integration and Packaging Issues for High-Frequency Devices II, 2004, pp. 135–140
61. Neel, L., Magnetic surface anisotropy and superlattice formation by orientation. J. Physique Radium, 15 (1954) 225–239
62. Chikazumi, S. and Oomura, T. On the origin of magnetic anisotropy induced by magnetic annealing. J. Phys. Soc. Jpn., 10(10) (1955) 842–848
63. Yoshizawa, Y., Oguma, S. and Yamauchi, K. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure. J. Appl. Phys., 64(10) (1988) 6044–6046
64. Petzold, J., Advantages of soft magnetic nanocrystalline materials for modern electronic applications. J. Magn. Magn. Mater., 242–245 (2002) 84–89
65. Terada, N., et al., Synthesis of iron–nitride films by means of ion beam deposition. IEEE Trans. Magn., MAG-20(5) (1984) 1451–1453
66. Wang, S., Guzman, J.I. and Kryder, M.H. High moment soft amorphous CoFeZrRe thin-film materials. J. Appl. Phys., 67(9) (1990) 5114–5116
67. Jiang, H., et al., High moment FeRhN/NiFe laminated thin films for write head applications. J. Appl. Phys., 91(10) (2002) 6821–6823
68. Karamon, H., A new type of high-resistive soft magnetic amorphous films utilized for a very high-frequency range. J. Appl. Phys., 63(8) (1988) 4306–4308
69. Ohnuma, S. and Masumoto, T. Amorphous magnetic alloys (Fe, Co, Ni)–(Si, B) with high permeability and its thermal stability. In *Rapidly Quenched Metals III*, ed. B. Cantor. Vol. II. The Metals Society, Brighton, UK, 1978, pp. pp. 197–204

70. Fujimori, H. and Masumoto, T. Magnetic properties of an Fe-13P-7C amorphous ferromagnet – the effects of stress, stress-annealing and magnetic-field-annealing. Trans. Jpn. Inst. Metals, 17(4) (1976) 175–180
71. Ohnuma, S., et al., High-frequency magnetic properties in metal–nonmetal granular films. J. Appl. Phys., 79(8) (1996) 5130–5135
72. Ohnuma, M., et al., Microstructure of Co–Al–O granular thin films. J. Appl. Phys., 82(11) (1997) 5646–5652
73. Hoffmann, H., Quantitative calculation of the magnetic ripple of uniaxial thin permalloy films. J. Appl. Phys., 35(6) (1964) 1790–1798
74. Ohnuma, S., et al., Co–Zr–O nano-granular thin films with improved high frequency soft magnetic properties. IEEE Trans. Magn., 37(4) (2001) 2251–2254
75. Ha, N.D., et al., High frequency characteristics and magnetic properties of CoFeN/native-oxide multilayer films. J. Magn. Magn. Mater., 286 (2005) 267–270
76. Osaka, T., et al., A soft magnetic CoNiFe film with high saturation magnetic flux density and low coercivity. Nature, 392 (1998) 796–798
77. Wang, S.X., et al., Properties of a new soft magnetic material. Nature, 407 (2000) 150–151
78. Iwasaki, H., Akashi, R. and Ohsawa, Y. Soft magnetic properties of Co–Fe–Al–N films. J. Appl. Phys., 73(12) (1993) 8441–8446
79. Ha, N.D., et al., Soft magnetic properties of CoFeAlN thin films. J. Magn. Magn. Mater., 290–291 (2005) 1469–1471
80. Li, W.D., Kitakami, O. and Shimada, Y. Study on the in-plane uniaxial anisotropy of high permeability granular films. J. Appl. Phys., 83(11) (1998) 6661–6663
81. Minor, M.K., et al., Stress dependence of soft, high moment and nanocrystalline FeCoB films. J. Appl. Phys., 91(10) (2002) 8453–8455
82. Xiong, X.Y., et al., Microstructure of soft magnetic FeCo–O(–Zr) films with high saturation magnetization. J. Magn. Magn. Mater., 265(1) (2003) 83–93
83. Ohnuma, S., et al., FeCo–Zr–O nanogranular soft-magnetic thin films with a high magnetic flux density. Appl. Phys. Lett., 82(6) (2003) 946–948
84. Lee, K.E., et al., Microstructure and soft magnetic properties of CoFeZrO thin films. J. Magn. Magn. Mater., 304(1) (2006) e192–e194
85. Jiang, H., Chen, Y. and Lian, G. Sputtered FeCoN soft magnetic thin films with high resistivity. IEEE Trans. Magn., 39(6) (2003) 3559–3562
86. Van de Riet, E., Klaassens, W. and Roozeboom, F. On the origin of the uniaxial anisotropy in nanocrystalline soft-magnetic materials. J. Appl. Phys., 81(2) (1997) 806–814
87. Sun, N.X. and Wang, S.X. Soft high saturation magnetization $(Fe0.7Co0.3)1-xNx$ thin films for inductive write heads. IEEE Trans. Magn., 36(5) (2000) 2506–2508
88. Sun, N.X. and Wang, S.X. Anisotropy dispersion effects on the high frequency behavior of soft magnetic Fe–Co–N thin films. J. Appl. Phys., 93(10) (2003) 6468–6470
89. Katada, H., et al., Soft magnetic properties and microstructure of NiFe/FeCo/NiFe thin films with large saturation magnetization. J. Magn. Soc. Jpn., 26(4) (2002) 505–508
90. Kakazei, G.N., et al., Eur. Phys. J. B, 25(177) (2002) 189
91. Hai, J., Sin, K. and Yingjian, C. High moment soft FeCoN/NiFe laminated thin films. IEEE Trans. Magn., 41(10) (2005) 2896–2898
92. Jung, H.S., et al., Soft anisotropic high magnetization Cu/FeCo films. Appl. Phys. Lett., 81(13) (2002) 2415–2417
93. Sahoo, S., et al., Magnetic states of discontinuous Co80Fe20–Al2O3 multilayers. J. Magn. Magn. Mater., 240(1–3) (2002) 433–435
94. Park, J.Y., Lagorce, L.K. and Allen, M.G. Ferrite-based integrated planar inductors and transformers fabricated at low temperature. IEEE Trans. Magn., 33(5) (1997) 3322–3324
95. Park, J.Y. and M.G. Allen, Low temperature fabrication and characterization of integrated packaging-compatible, ferrite-core magnetic devices. In APEC'97. 12th Annual Applied Power Electronics Conference and Exposition 1, 1997, pp. 361–367
96. Park, J.Y. and Allen, M.G. Packaging compatible micromagnetic devices using screen printed polymer/ferrite composites. Int. J. Microcircuits Electron. Packag., 21(3) (1998) 243–252
97. Park, J.Y. and Allen, M.G. Integrated electroplated micromachined magnetic devices using low temperature fabrication processes. IEEE Trans. Electron. Packag. Manuf., 23(1) (2000) 48–55

98. Tang, S.C., Hui, S.Y.R. and Chung, H.S.H. A low-profile power converter using printed-circuit board (PCB) power transformer with ferrite polymer composite. IEEE Trans. Power Electron., 16(4) (2001) 493–498
99. Arshak, K.I., Ajina, A. and Egan, D. Development of screen-printed polymer thick film planar transformer using Mn–Zn ferrite as core material. Microelectron. J., 32(2) (2001) 113–116
100. Yang, L., et al., Backside growth thick porous silicon layers for high Q on-chip RF integrated inductors. Rare Metal Mater. Eng., 35(6) (2006) 966–969
101. Yeo, S.-K., Shin, S.-H. and Kwon, Y.-S. Grating metal structure with low-*K* benzocyclobutene and electroplated copper for high-Q spiral inductors. Jpn. J. Appl. Phys., 45(4B) (2006) 2997–3001
102. Waffenschmidt, E., Performance limits of ultra-thin printed circuit board inductors. In IEEE Power Electronics Specialists Conference, 2006, p. 7

第 10 章　纳米导电胶

10.1　简介

导电胶粘剂（Electrically Conductive Adhesive，ECA；简称导电胶）是由聚合物基体和导电填料组成的复合材料，简称导电胶。聚合物基体具有很好的介电性能，因此是绝缘体。导电填料保证了导电胶的电气特性，而聚合物基体保证其机械性能。从中可以看出，导电胶的导电性和机械性能分别来自导电胶中的填料和聚合物基体这两种不同的成分。这与金属焊料不同，金属焊料既能提供导电性，也能保证机械强度。导电胶应用于我们的生活中已经有一段时间。19 世纪 50 年代，采用金属材料填充的热固性聚合物成为第一个申请专利的导电胶[1-3]。近年来，导电胶已作为微电子封装中无铅焊料的主要替代材料之一而被广泛应用。其中主要有两种导电胶：各向同性导电胶（Isotropically Conductive Adhesive，ICA）和各向异性导电胶/导电薄膜（Anisotropically Conductive Adhesive/Film，ACA/ACF）。

各向同性导电胶，又称“聚合焊料”，在各方向上都导电。导电填料颗粒相互接触，从而保证了各向同性导电胶的导电性。随着导电填料浓度增加，ICA 逐渐从绝缘体转变成导体，可用渗透原理解释其导电性。当 ICA 中导电填料的含量较低时，ICA 的电阻率随着导电填料浓度的增加而逐渐降低。然而当导电填料的浓度高于一个临界浓度时，ICA 的电阻率急剧下降（见图 10.1），这个临界浓度被称为渗透阈值 V_c。人们认为，在导电填料的浓度等于渗透阈值时，导电填料颗粒会相互接触并形成了三维网络。当导电填料比例继续升高，ICA 的电阻率仅会略微下降[4-6]。因此为了获得导电的 ICA，ICA 中导电填料的体积分数必须等于或稍高于其临界体积分数。

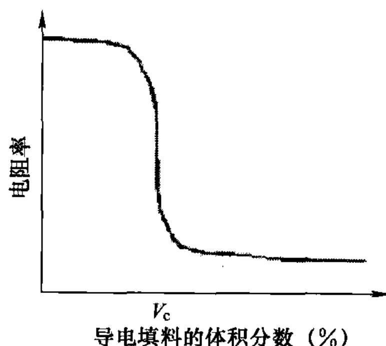


图 10.1　导电填料的体积分数对 ICA 电阻率的影响

与焊料类似，在互连接点处，ICA 提供电气连接和机械连接双重功能。在 ICA 接点处（见图 10.2），聚合物基体提供了稳固的机械连接，导电填料则保证其导电性。但是，填料含量太高会导致导电胶接点处机械性能恶化。因此，制定 ICA 配方的挑战是如何最大限度地提高导电填料的含量来提高其电导率，而又不对 ICA 的机械强度产生负面影响。在典型的 ICA 配方中，导电填料的体积分数为 20% ~30%[7,8]。

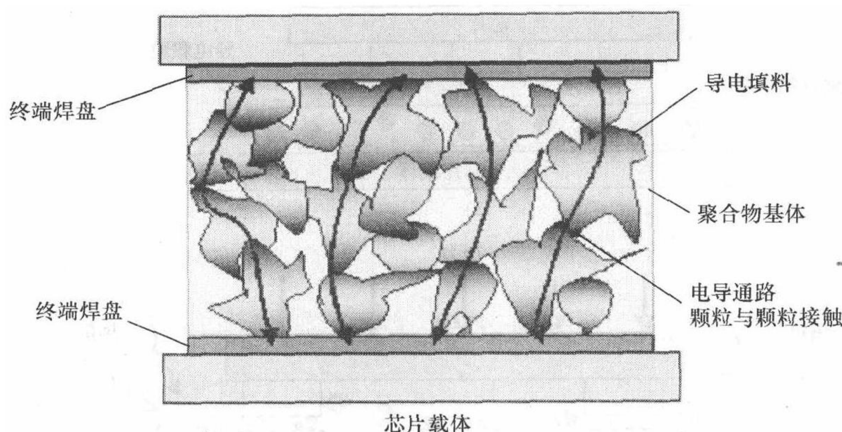


图 10.2　ICA 中的填料颗粒搭建了元件和芯片载体间的导电路径

近来，ACA/ACF 非常流行，人们把它当作微电子封装应用中有潜力的无铅互连解决方案，其技术优势在于它能实现小间距（<40μm）的互连、低温处理能力、低价格和环保的材料及加工方式等。ACA/ACF 由导电颗粒（直径一般为 5～10μm）和聚合物组成，因而既保证了互连的机械强度又保证了电极之间的电气连接[9-11]。值得关注的是，ACF 成功代替了传统的焊接或橡胶连接器，被广泛用作液晶显示板（Liqudi-Crystal Display，LCD）和带载封装（Tape Carrier Package，TCP）之间的高密度连接。

在液晶显示板应用中，ACF 能比传统的焊接更高效地实现铟锡氧化物（Indium Tin Oxide，ITO）和带载封装之间的互连。ACF 也已作为焊料的替代品把实现印制电路板与带载封装输入引脚之间的互连。ACA/ACF 提供垂直方向或 Z 轴方向的单向导电性。这种单向导电性是通过把导电填料的体积分数控制在较低水平（5%～20%）来得到的。导电填料的体积分数较低，不足以实现导电填料颗粒之间的相互接触，从而防止了导电胶在 X-Y 平面导电。采用 ACA/ACF 形成互连结构时，先把 ACA/ACF 被放置在待连接的两个表面之间，然后把热量和压力同时施加在这个堆叠结构上；当导电颗粒能很好连接上下两导电表面时，撤除热量和压力。图 10.3 所示为采用 ACA 连接组件与基板的示意图。连接过程中，一旦组件和基板之间实现了稳定的电气连接，就对 ACA 基体进行固化处理：对于热固性塑料基体，采用热引导的化学反应；对于热塑性塑料，采用冷却方法。硬化的绝缘聚合物基体保持组件与基本连接在一起，并维持组件表面、基板表面与导电颗粒间的接触压力。由于各向异性，ACA/ACF 可施加在整个接触区域，这使 ACA/ACF 的施加过程更加方便。同时，采用 ACA/ACF 能轻松实现超细间距的互连结构（<40μm）。ACA/ACF 互连结构的间距大小受限于导电颗粒的大小（直径为几微米或纳米）。

为了满足今后高端封装对超细间距和高性能互连结构的需求，引入纳米材料或技术的 ACA 正越来越受关注。因为它具有特殊的电学、机械、光学和化学性能，

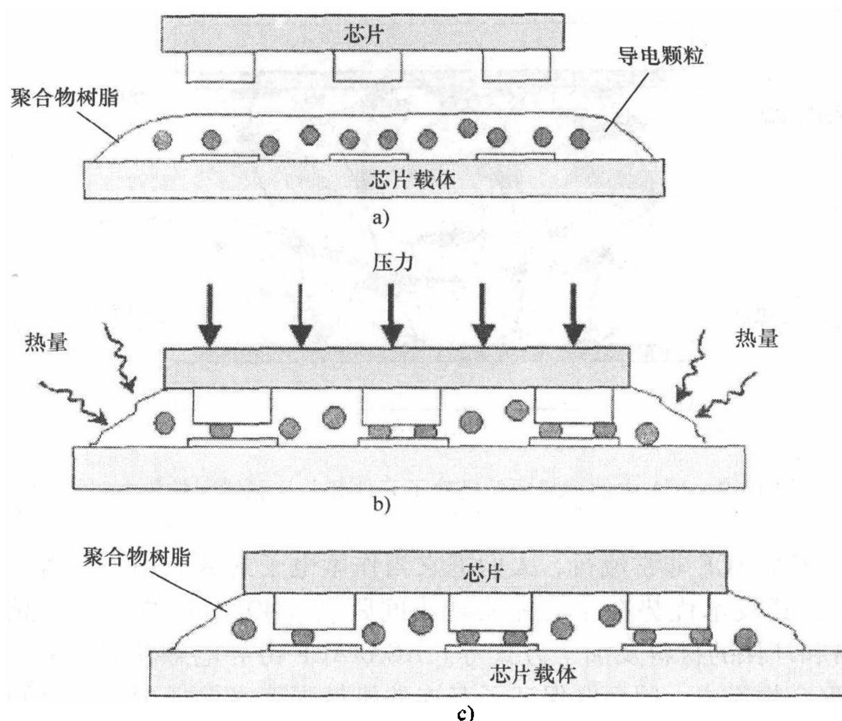


图 10.3 一系列示意图说明了 ACA 互连的形成步骤

a）组成部件，含有凸起的芯片和相配合的芯片基板，基板表面均匀地分布有 ACA

b）芯片被安装在基底上并加热固化 c）互连形成后的侧视图

目前人们已对含有纳米颗粒、纳米导线、碳纳米管等材料的纳米导电胶进行了广泛的研究。本章将全面论述纳米导电胶的最新研究结果。

10.2 各向同性纳米导电胶（纳米 ICA）的研究进展

10.2.1 采用纳米银线的 ICA

Wu 等人[12]研制了一种用纳米银导线填充的 ICA，并与其他两种用微米级（各自约为 1μm 和 100nm）银颗粒填充的 ICA 的电气和机械性能进行了比较。银质微型导线直径约为 30nm，长度可达 1.5μm，且具有多晶的性质。这样的改进使得 ICA 的电导率和机械性能与之前相比有了明显的提高。导电性更好的原因是纳米银线之间的接触电阻低，更为重要的是微导线之间存在的隧道效应[12]。

另外，还发现在低填料（如 56wt%㊀）负荷下，采用银质微导线的 ICA 和采

㊀ wt% 表示质量分数百分比单位。

用微米颗粒的 ICA 两者机械强度相差无几。然而，为了使后者的导电性达到前者的水平，采用微米颗粒的 ICA 的质量分数必须至少增加到 75wt% 。但这样一来，高填充率会使其机械强度下降。

10.2.2　纳米银颗粒对 ICA 电导率的影响

Lee 等人[13]研究了纳米填充物对导电胶导电性的影响。他们的主要方法是用纳米银胶体，部分或完全替代微米银颗粒。他们的研究表明，导电胶体的电导率可以通过银的体积分数来确定。每当微米银颗粒的含量增加 2.5wt% 时，几乎所有情况下电阻率都会有所增加；但是当微米银颗粒的含量接近导电阈值时，其电阻率不会有明显下降。此时，额外的 2.5wt% 引起了电阻率急剧下降。

在接近浸透阈值时，微米银颗粒相互之间还没有完全接触，微米银颗粒的少量增加有助于颗粒间的相互接触并同时提高电导率。而当超过浸透阈值时，微米银颗粒已相互连接，银颗粒的额外增加仅仅增加了颗粒接触电阻的相对贡献率（Relative Contribution）。由于体积小，与微米颗粒相比，纳米银颗粒在胶体中的数量多很多，这样也助于颗粒间良好的接触，然而这也不可避免地增加了其接触电阻。因此，总体来说，随着纳米银胶体含量的增加，其电阻也有所增加。

Ye 等人[14]也报道了相似的现象。这意味着纳米颗粒的额外增加反而使其电导率有所下降。他们提出了两种类型的接触电阻，由小接触面引起的限制电阻和加入纳米颗粒引起的隧道电阻。普遍认为，包含微米银颗粒导电胶的电导率主要取决于接触电阻的大小，而包含纳米颗粒的导电胶的电导率受隧道效应甚至散热的影响。Fan 等人[15]也报道了类似的现象，即增加纳米颗粒，电导率和导热性都有所下降。

Lee 等人[13]研究了温度对 ICA 电导率的影响。研究表明，加热粘合剂使其达到较高的温度，其电阻率将明显降低。这应该是纳米颗粒的高活性引起的。对于微米颗粒，温度对其电导率的影响可以忽略不计。随着银原子在纳米颗粒中的扩散，电阻率明显下降。在 190℃ 下保持 30min，其接触电阻率可降到 $5 \times 10^{-5} \Omega \cdot cm$。Jiang 等人[16]也发现，加入表面催化剂，可以促进纳米颗粒间银原子的相互扩散，并且接触电阻可降到 $5 \times 10^{-6} \Omega \cdot cm$。

10.2.3　纳米银颗粒凝聚填充的 ICA

为了在热循环条件下，既保持高电导率又提高机械强度，Kotthaus 等人[17]研究了一种用纳米银颗粒凝聚填充的 ICA。这种方法是研制一种新型填充剂，使其在较大面积粘合时机械强度不会恶化。为了满足这种要求，采用了一种具有高渗透性的银粉末。该银粉末是由惰性气体冷凝（Inert Gas Condensation，IGC）方法制成的。它由 50～150nm 的极细小颗粒组成，凝聚体的平均直径可降至微米级。这种粉末的特征是杂质浓度低、内空隙率 60% 左右和树脂渗透性高。

由于树脂孔隙的渗透性，用 Ag IGC 代替 Ag 薄片，更有可能获得树脂基体的特

性。对板的拉压测试表明，连接处机械性能可以通过两方面因素进行改善，而这与所选取的树脂基体无关。

粘合剂填料电阻测定是在 10 ~ 325K 的温度范围内进行的。以 Ag IGC 为填料的粘合剂电阻率大约为 $10^{-2}\Omega \cdot cm$，这不符合 $10^{-4}\Omega \cdot cm$ 的商业化标准。造成 Ag IGC 颗粒电阻率较高的原因主要在于 Ag IGC 颗粒为球状而 Ag 薄片却为扁平状。Ag IGC 虽有多孔性的优点，但这并不能弥补其形状和本身低电导率的不足，所以导致渗透阈值将降低。在一些对机械性能要求更高的应用场合，这种电导率可以满足要求。因此，带孔 Ag 可以作为新型导电胶的填料。

10.2.4 以纳米镍颗粒为填料的 ICA

众所周知，当金属粉末达到纳米级尺度时，它的很多性质都将和正常尺度的金属粉末有所差别。根据粉末尺寸大小，粉末被分为颗粒、微米颗粒和纳米颗粒。尽管分类标准并不明确，但颗粒直径小于 100nm 的通常被称作纳米颗粒。这种划分的依据在于，在粉末尺寸小于 100nm 时会表现出一些特性，而大于 100nm 的粉末并不具有这些特性。比如，当有磁性的铁和镍粉末的直径接近 100nm 时，它们的磁畴从多重性向单一性转变，并且磁性同样也有所改变[18]。Majima 等人[18]研究将金属纳米颗粒加入到导电胶中的应用。与传统 ICA 相比，他们主要探究新型导电胶中的一些新特性。

日本住友（Sumitomo）电器制造有限公司采用电镀技术，研制了一种新型液相沉积工艺。这种新工艺可以将纳米颗粒的纯度提高到 99.9% 以上，并且能够很好地控制颗粒的直径和形状。X 射线衍射测试结果显示，这种颗粒晶体的直径为 1.7nm。这样就可以假设，初级颗粒的尺寸非常小。当镍或其他磁性金属的尺寸小于 100nm 时，它的磁畴将从多重性转变为单一性，并且它们的磁性也将改变。也就是说，当尺寸大小在 50nm 左右时，每个颗粒都为单磁极，磁性将它们相互连成一串。将这种颗粒用于导电浆料时，这种浆料电导率将比现有的导电浆料有所提高。这种改进的串状镍颗粒通常会添加一定数量的聚偏二氟乙烯（Polyvinylidene Fluoride，PVdF）氧化物来充当粘合剂。

后来，导电浆料中又加入甲基吡咯烷（N-methyl-2-pyrrolidone）。这种浆料用在聚酰亚胺薄膜上，然后晾干形成导电板。焊接导电板体积电阻率可由四极方法测得。这种方法也用于镍质球状颗粒导电板的体积电阻率测量。粘贴之后立即对导电板进行电阻的测量，发现改进的串形镍质粉末的电阻仅为传统镍质球状颗粒的1/8。这表明，当使用改进的镍质粉末制作导电浆料后，可以不用特别压紧导电板，也可以获得同样的高导电性。进行了 SEI 测试并改进了金属纳米颗粒，并研究了导电浆料实际应用的可能性。

10.2.5　用于填充有机基板的纳米导电胶

Das 等人[19]通过控制颗粒尺寸大小（从纳米颗粒到微米颗粒）的方法，对导电胶进行了改进，并用它们来填充细小空隙，以制造 *Z* 方向的导电连接（参见本书 11 章详细介绍）。

10.2.6　以碳纳米管为填料的纳米 ICA

10.2.6.1　以碳纳米管为填料的纳米 ICA 的机械性能和导电能力

商用银填料导电胶的密度约为 4.5g/cm^3。金属填充的 ECA 以其低温下加工简易并且无毒耐腐的优点，成为锡焊以外的另一种选择。传统金属填充导电胶的缺点在于，填料的含量升高会降低机械强度和性能，而含量的降低会使电导率下降。CNT 是碳的另一种形态，最早由日本 NEC 公司的 Iijima[20]于 1991 年提出。纳米管是由一层石墨滚成的非常准确的圆柱体。除了生长单壁碳纳米管（Sigle-Walled CNT，SWCNT），还有多壁碳纳米管（Multi-Walled CNT，MWCNT）——圆柱体中包含其他的圆柱体。CNT 的直径一般为 1 ~ 5nm，长度一般为10 ~ 100μm，少数可能会到几毫米。CNT 每边都有一半由 5 到 6 圈组成的富勒烯盖。可以沿着壁面和盖顶增加额外的分子，来调整碳纳米管的性能。CNT 是手性结构（chiral structure），具有一定程度的弯转从而使石墨环形成圆柱体。其手性特征决定纳米管将是导体或半导体。CNT 具有很多引人注目的特征。实验测得金属 CNT 的导电性都在 10^{4}S/cm 范围内[21]。同时，在常温下其热导率高达 6600W/（m·K）[22]。CNT 的杨氏模量为 1TPa；最大拉伸强度接近 30GPa，也有报道达到 1TPa[23]。MWCNT 的密度为 2.6g/cm^3。SWCNT 由于手性不同，其密度范围[24]在 1.33 ~ 1.40g/cm^3。由于低密度和较大的纵横比，使得 CNT 有望在极低重量下，降低渗透阈值。

Li 和 Lumpp[25]采用 MWNT 研制了一种基于环氧基的新型导电胶，其配制剂和处理方法都得到了改进。研究表明，超声混合工艺可使 CNT 更均匀并能优化接触点性能，从而成功降低导电电阻[25]。随着 CNT 填料的增加，导电胶的接触电阻和体积电阻系数都有所下降。采用由 Li 的试验测得 MWNT 的渗透阈值为 3wt% 时，它的平均接触电阻和普通锡焊料差别不大。研究同样发现，在高频振动下，CNT 填充的导电胶可与普通锡焊料相媲美。使用 CNT 代替金属颗粒填料，可以保留更多的机械强度。比如，当 CNT 含量为 0.8wt%，聚合物 80% 的切变强度都被保留了下来；而传统金属填充导电胶在 0.8wt% 时，只有 28% 的切变强度被保留下来。

由 Qian 等人[26]的实验表明，用聚苯乙烯为复合材料，其弹性模数增加 36% ~ 42%，抗拉强度增加 25%。由实验的 TEM 观察得出，在性能较差的 CNT 聚合物接口处和低 CNT 密度区域，裂缝产生较多。如果 MWCNT 的外表面可以由聚合体形成较强的化学键，则它的机械强度又将得到提升，并且能够对热学性能和电学性质进行控制。

10.2.6.2 增加 CNT 含量对 ICA 电学性能的影响

Lin 和 Lin[27]通过实验研究在银填料中添加 CNT 对粘合剂导电性能的影响。实验发现，当银填料含量低于渗透阈值时，CNT 的添加可以大大提高粘合剂导电性能。比如，66.5wt% 的银填充导电胶的电阻率为 $10^4\Omega\cdot cm$，但是当加入 0.27wt% 的 CNT 时电阻率为 $10^{-3}\Omega\cdot cm$。因此可以加入少量 CNT 填料来代替银质填料，提高粘合剂导电性能。

10.2.6.3 经过表面处理的 CNT 填料

尽管 CNT 拥有优越的物理性能，但是由于碳表面的化学性质，它很难与其他材料融合。这就必须解决相位差、聚合、低扩散性和对主体较差的粘附性等问题。Zyvex 声明，表示他们已经通过一种新的表面处理技术使 CNT 和主体表面得到优化[28]，从而解决了以上的问题。CNT 壁面和主体材料之间可以通过一种多功能桥梁有效地连接起来。通过比较经过处理和未经处理的断裂性，可以证实这种桥梁的有效性。观察发现，未经过处理的纳米管与主体之间的相互作用力很小，并在折断后留下空隙。但是经过处理的纳米管即使在折断后，仍然很好地与主体相互接触，这表明了它们之间存在很强的相互作用力。由于处理过的纳米管在母体聚合物中有较好的扩散性，所以相比未经处理的纳米管，它可以以更低的含量达到相同的导电效果[28]。

10.2.7 可喷墨印制的纳米 ICA 和喷墨技术

小间距基体（比如间距非常小的线路、天线等）印制领域是十分吸引人的。但是喷墨印制材料需要具备很多特殊的性质。其中，最重要的就是低粘度和较高的结构相似性，这可以防止在加工过程中出现沉淀和分离现象。另外，由于印制结构导电性的要求，喷墨印制液体中必须含有导电颗粒。并且，颗粒的尺寸要比较小，以避免喷嘴的堵塞和加工过程中出现的沉淀现象。纳米银颗粒似乎是导电颗粒的最佳选择，尤其是当其尺寸小于 10nm 时。（详细内容见本书第 12 章）。

喷墨有利于小颗粒（50 ~ 500pL）的均匀分布和扩散已被大家认可。现在，传统的金属填充导电胶不能用于喷射技术（由于其高粘性和颗粒尺寸太大）。传统制造方法制得的最小尺寸约为 150μm，可以致使基板上产生较大的圆点。导电油墨在市场上是可以购得，其中的金属颗粒（金或银）的尺寸小于 20nm 并以 30wt% ~ 50wt% 的含量悬浮在溶剂中。当溶剂逐渐沉淀后，金属在剩余物质中的比率升高从而导电特性得到体现，有些还包括烧结这一过程，然而这种传统的喷墨技术并不能应用于粘合剂[29,30]。

银颗粒导电胶要具有可喷墨性，需要具备很多条件。银颗粒的最大直径必须小于喷嘴的大小。在室温下粘合剂的抗沉淀能力至少为 8h，最好到 24h。粘合剂的最后一步处理是两级固化处理工艺：第一步固化，风干粘合剂的表面并保留其可溶性。这一阶段往往需要几个星期；第二步固化，将元件和粘合剂连接。通过加热和

加压，粘合剂又被融化并且固化。因此，这种工艺操作与焊接的需求类似。粒状材料的电阻率需要在 $10^{-4}\Omega \cdot cm$ 左右。粘合剂通过一些添加剂来防止沉淀现象，并且这也可以改善填料的凝结。这是由于添加剂仅仅附着于填充颗粒的表面。但这也需要精确的平衡，如果附着于颗粒填料的添加剂过多，它的电导率会明显降低。

Kolbe 等人[31]和 Mosicki 等人[32]都证明了喷墨技术的可行性。ICA 由经过两级固化处理的银胶材料组成：第一步使粘合剂表面分布均匀并将其塑化；第二步是组装和最后的固化处理，液滴尺寸最小可达到 130μm，但是可以通过优化喷嘴形状和采用更小直径（50μm），来获得更小的液滴尺寸。具体内容详见本书第 12 章的喷墨连接技术。

10.3　纳米 ACA/ACF 的当前进展

10.3.1　纳米银填料 ACA/ACF 低温烧结

与金属焊接材料不同，ACA/ACF 依赖于机械连接，而 ACA/ACF 较高的接触电阻成为不可忽视的缺点。降低 ACA/ACF 接触电阻的一种方法，是将导电填料相互融结形成如金属焊接的金属连接。然而使导电填料相互融结的方法并不可行，因为一般的 PCB（T_g 约 125℃）不能承受如此的高温。以银为例，它的熔点达到了 960℃。研究表明，减小金属的尺寸可以极大地降低金属的熔点[33-35]。研究中指出，纳米颗粒（<100nm）[34]的表面预融结和烧结进程是金属熔点降低的主要原因[34]。对于纳米颗粒，烧结过程可以在较低温度下进行。所以 ACA 可以通过消除金属填料间的分界面，使交接处获得较高的电导率。同样，纳米颗粒可以增加每个焊盘颗粒的数量，并且增大接触面积。图 10.4 所示为在不同温度下纳米银颗粒退火后的 SEM 图。

从图中可以看出，尽管在综合处理和 100℃ 处理时可以得到比较优良的颗粒（20nm），但在 150℃ 及以上退火时颗粒的尺寸会明显增大。当温度继续上升时，颗粒将继续变大，使得比起之前的颗粒物质更像固体物块。由图 10.4c～e 可以看出，颗粒的表面被凝结起来出现哑铃状颗粒。这种低温烧结现象是因为，纳米颗粒表面的原子具有较高的扩散性能。

对于特定材料的烧结，温度和持续时间是影响烧结结果的主要因素（特别是烧结温度）。纳米银颗粒 ACA 的电流电阻关系如图 10.5 所示。从图可以看出，当烧结温度上升时，ACA 的接触电阻明显下降，从 10^{-3} 降低到 5×10^{-5}。同样，高烧结温度的实验样品比低温样品具有通过较大电流的能力。

这种现象可以说明，在较高温度下，可以更好地将填料和金属连接区融结在一起，尽管 X-Y 方向上仍有较强的介电性能[36]。

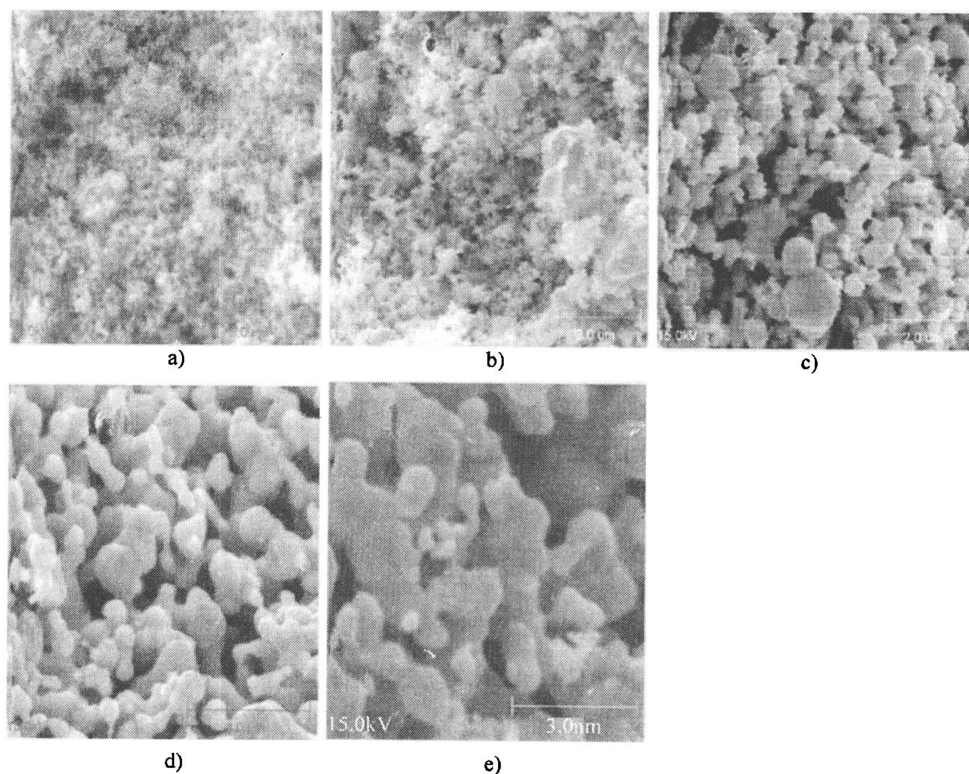


图 10.4　20nm 银颗粒在不同温度下处理 30min 退火后的 SEM 图像[33]

a）室温（无煅烧），3μm　b）100℃，2μm　c）150℃，2μm　d）200℃，3μm　e）250℃，3μm

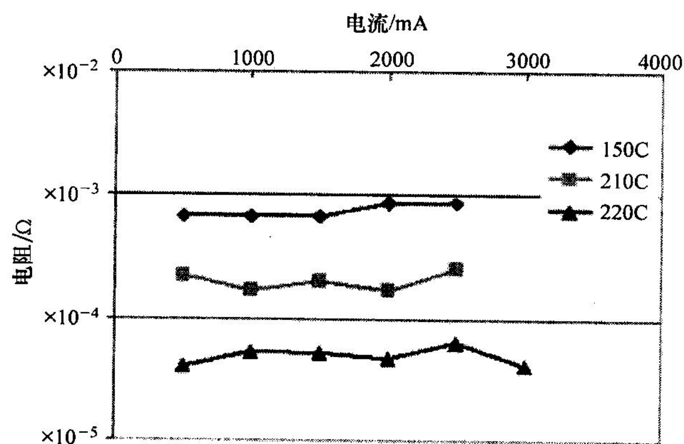


图 10.5　不同固化温度下纳米银颗粒填充的 ACA 电流与电阻的关系[36]

10.3.2 纳米 ACA/ACF 中自组装分子线的运用

为了提高 ACA/ACF 材料的电力性质，将自组装分子导线用于填料和连接区的表面连接[37,38]。这些有机分子粘附在金属表面并形成较强的物理化学键，使电流从中通过。因此，这使电阻进一步降低并能通过较高的电流。这种特殊的性质，源于有机分子层形成金属导电通道。

这种有机单分子层可以改善金属表面的化学性能，同样可以提高其工作性能。在研究有机单分子层的优点时，它与特殊金属表面之间有着的特殊相互作用是一个重要的考虑因素。表 10.1 为不同分子所对应的特殊金属物质。虽然只展示了对称结构的分子和其对应的特殊金属，但实际上不对称分子也具有与之对应的存在特殊相互作用的金属。

分子式	复合材料	金属物质
H—S—R—S—H	二羧基	Au，Ag，Sn，Zn
N ═C—R—C ═N	二氰化物	Cu，Ni，Au
O ═C ═N—R—N ═C ═O	二异氰酸盐	Pt，Pd，Rh，Ru
HO(O═)C—R—C(═O)OH	二甲基亚乙基酯	Fe，Co，Ni，Al，Ag
N NH	咪唑和衍生物	Cu
R-SiOH	有机矽化合物和衍生物	SiO_2，Al_2O_3，石英，玻璃，云母，ZnSe，GeO_2，Au

注：R 代表烷基和芳香族。

各种有机分子线、二羧酸和二羧基都已经用于 ACA/ACF 的连接中。对于有微尺寸聚合物或者镍填料的 SAM 组成的 ACA，在低温烧结下（ $<100℃$ ）具有低电阻并能通过较高电流。但是，高温固化（150℃）的效果并不如低温固化的明显，因为有机连接区域会因高温[39]产生部分退化。

但是当二羧酸、二羧基添加银质到填料时，在高温固化时，导电特性会有大幅改善。这项研究表明表层分子线不能承受较高的固化温度（见图 10.6）。连接的提升主要归功于纳米颗粒更大的表面和更高的表面能量。这使单分子层更易于覆盖，同时在金属表面具有相对更高的热稳定性[40]。

10.3.3 对纳米银填料 ACA 中的银迁移控制

银是 ICA 最常用的导电填充剂。由于银具有很多特殊的优点，它在纳米级

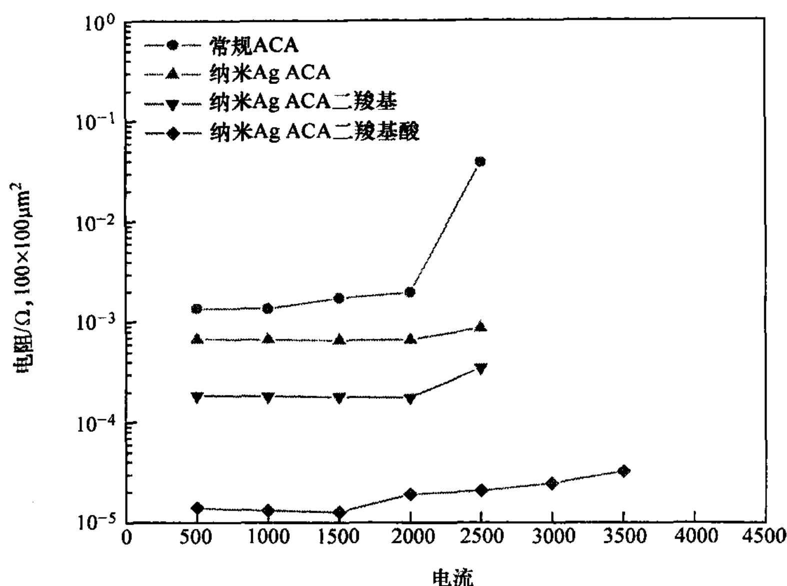


图 10.6 添加二羧酸或二羧基的纳米银 ACA 的导电特性[40]

ACA/ACF 的应用中具有很大的潜力。在所有导电金属中，银在室温下具有最高的热电传导性。自然界中存在导电的银氧化物（如 Ag_2O）使得它在性价比方面也很有优势。另外，银易于制成不同的尺寸（一些可被制成 100nm 的纳米材料），不同的形状（如球形、柱形、圆盘形、线形和薄片形等），并且能够很容易地加入到各种聚合物基体材料。另外，其低温烧结特性和高表面活性也是使它成为 ACA/ACF 填料的重要因素。然而，在电子工业中，银的迁移一直被人关注。金属迁移是电化学过程，在潮湿和导电环境下，当金属与绝缘材料接触时，金属以离子的形式离开原有的位置并在其他位置沉积[41]。人们认为存在一个阈值电压，只有在此电压之上才有可能产生迁移现象。这种迁移可能导致导电区域范围减小，或者在接触处产生小的短路。当有电源两极间的绝缘材料上有连续的薄水膜时，迁移过程就会进行。这时在电极之间加上电动势，在阳极上会发生金属离子解析的化学反应，并且金属离子会向阴极迁移，最后在阴极处形成金属。随着迁移的进行，阴极处结晶出来的金属越来越多，电子空间也随之减少，最终，阳极形成了晶银，与电极之间形成了金属桥，产生短路[42]。

尽管其他金属在特定环境下也会发生迁移现象，但由于银离子溶解性好，解析能低，不易形成氧化物保护膜等特性，所以银很容易发生迁移[43-45]。银的迁移量随着两极电压差、解析时间、环境湿度和表面金属腐蚀的增加，以及两极之间间距的减小而增加。

为了防止银的迁移并提高它的可靠性，必须采取一些措施。这些措施包括：①在银中加入活性不大的金属，如金[42]或者铂金[46]甚至锡[47]；②在印制电路板表面涂上一层氧化膜来隔绝湿气和离子污染[48]，因为水和金属腐蚀物都可以充当

传导介质，而使金属迁移现象增加；③在银表面用镍、锡和金等进行电镀可以有效地保护银填料并减少金属迁移的发生；④在基面涂上聚合物[49]；⑤在环境中加入苯并三唑（Benzotriazole，BTA）及其衍生物[50]；⑥由于硅氧烷环氧聚合物（Siloxane Epoxy Polymer）与导电金属有很好的粘合性，这可以有效阻止扩散[51]；⑦在ECA 的银质填料中涂上分子膜[52]。在混合物中加入羧基酸和银离子，银迁移现象（泄漏电流）可以被有效地抑制，如图 10.7 所示[53]。

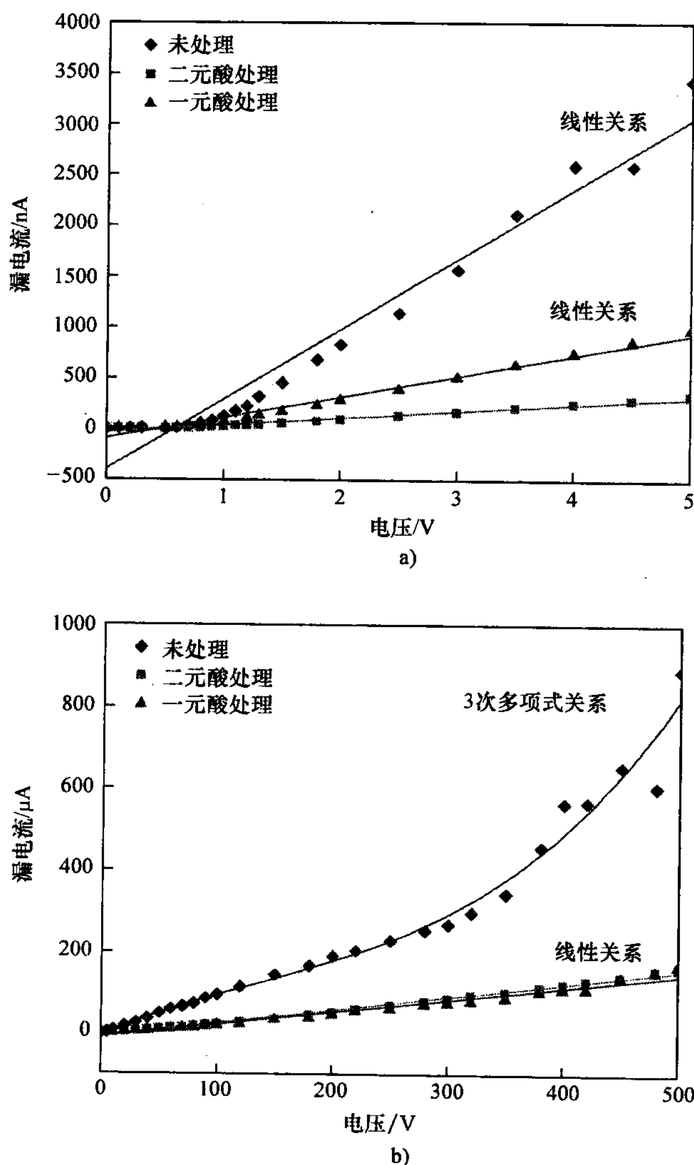


图 10.7　纳米银颗粒的导电胶在低压和高压下漏电流和电压的关系[52]

a）低压　b）高压

10.3.4 串状镍纳米颗粒组成的 ACF

有人提出，用串状镍结构充当导电填料，并用环氧树脂作为溶剂涂在基板上[54]，然后将颗粒垂直安置在基板表面，通过蒸发溶剂使颗粒与树脂混合。实验采用 30μm 集成电路芯片和玻璃基板（Au 凸块的面积为 2000μm^2，并且凸块间距为 10μm）。实验证实，在高温、高湿和热循环测试条件下（-40~85℃），新的 ACF 表现出良好的导电稳定性。同时，也在高温和高湿度下做了绝缘测试。尽管两极的距离只有 10μm，金属离子并不会产生迁移，并且在 500h 内两极间电阻可持续维持在 1GΩ。这个结果表明，新的 ACF 具有更稳定的绝缘性。这也表明，在小间距精确连接中，它有很大的应用潜力。

10.3.5 纳米金属线 ACF 在极细微倒装芯片焊接中的作用

为了适应 I/O 的小接口缝隙，并防止短路，可以采用较大纵横比的柱形金属材料。由于纳米级金属线的尺寸较小并且有较大的纵横比，它有较高的稳定性。由参考文献［55-57］可知，纳米级金属线可以用作气体侦查、磁盘、电器灵敏元件中的纳米电极和热电控制装置等。为制作纳米金属线，了解纳米结构至关重要。虽然采用过许多花费很多的方法，如电子束、X 射线和扫描测试等，但是对微米尺度的纳米金属线结构的探知进展缓慢。另外一种较便宜的方法，是在微孔基板（如阳极铝的氧化物（AAO）[58]或者聚合物基板[59]）进行金属电镀。但是较大尺寸聚合物的厚度较薄（意味着纳米金属线的长度很短），分布不均匀和并且微孔不一致。然而，AAO㊀却有着厚度大（>10μm）、微孔尺寸和密度的一致性、大尺寸微孔等优点。Linet 等人[60]用纳米级金属线对 ACF 进行了改进。他们用电镀的方法，通过 AAO 基板获得银和钴的纳米级金属线的排列。经过表面处理后，低密度的 PI 扩散并能填充于纳米金属线排列的缝隙中。Ag/Co 双金属的纳米金属线排列，会在 Co 和磁场之间产生的磁相互作用力下保持平行。

金属纳米线的直径在 200nm，最大膜厚度达到 50μm 时，可以得到由 Ag 和 Co 的双金属纳米线组成的薄膜。在 X-Y 方向的绝缘电阻为 4~6GΩ，Z 方向的电阻（包括线电阻，3mm 宽）则小于 0.2Ω。他们还通过压力模拟测试来对纳米线复合材料进行评估。设计纳米线 ACF 的结构时，需考虑的最重要的因素是纳米线的体积比率。事实上，纳米线的体积比率不能太小，否则将对电导率没什么影响。他们也强调，必须通过增加膜层厚度或者减小聚合物基体的模数的方法，而不是减小纳米线的比率的方法，在导电性能和热机械性能中找到平衡点。

10.3.6 ACA/ACF 中的原位自生纳米填料

ACA/ACF 中纳米导电颗粒的扩散性，成为纳米填料结构设计中的一个急需解

㊀ AAO：阳极氧化铝，Anodic Aluminum Oxide。

决的问题。近年来，由于纳米填料有聚合成大块的趋势，很多人对纳米颗粒的扩散问题进行了研究。用纳米 ACA/ACF 对小间距电子器件进行连接时，需要解决导电颗粒的扩散问题。最常用的方法包括物理方法（如声波讲解法）和化学方法（如表面化学剂）。最近，为适应下一代高性能电子封装，有人提出了一种新的 ACA/ACF 原位自生纳米填料方法[61,62]。这种新方法在 Z 方向的导电性和极细小间距（<100nm）下稳定性都比较好。在烧结过程中，用纳米颗粒的原位自生的方法，可以达到与在树脂材料中增加纳米颗粒数量同样的效果。利用纳米颗粒的原位自生性，在烧结过程中可以有效阻止颗粒团聚，而且可以克服纳米颗粒表面易氧化的缺点。

参考文献

1. Wolfson H, Elliot G (1956) Electrically conducting cements containing epoxy resins and silver. US Patent 2,774,747
2. Matz KR (1958) Electrically conductive cement and brush shunt containing the same. US Patent 2,849,631
3. Beck DP (1958) Printed electrical resistors. US Patent 2,866,057
4. Jana PB, Chaudhuri S, Pal AK, De SK (1992) Electrical conductivity of short carbon fiber-reinforced carbon polychloroprene rubber and mechanism of conduction. Polymer Engineering and Science 32:448–456
5. Malliaris A, Tumer DT (1971) Influence of particle size on the electrical resistivity of compacted mixtures of polymers and metallic powders. Journal of Applied Physics 42:614–618
6. Ruschau GR, Yoshikawa S, Newnham RE (1992) Resistivities of conductive composites. Journal of Applied Physics 73(3):953–959
7. Gilleo K (1995) Assembly with conductive adhesives. Soldering & Surface Mount Technology 19:12–17
8. Hariss PG (1995) Conductive adhesives: a critical review of progress to date. Soldering & Surface Mount Technology 20:9–21
9. Li Y, Moon K, Wong CP (2005) Electronics without lead. Science 308:1419–1420
10. Li Y, Wong CP (2006) Recent advances of conductive adhesives as a lead-free alternative in electronic packaging: materials, processing, reliability and applications. Materials Science & Engineering R: Reports 51:1–35
11. Lau J, Wong CP, Lee NC, Lee SWR (2002) Electronics Manufacturing: with Lead-Free, Halogen-Free, and Conductive-Adhesive Materials. McGraw-Hill, New York, NY
12. Wu H, Wu X, Liu J, Zhang G, Wang Y, Zeng Y, Jing J (2006) Development of a novel isotropic conductive adhesive filled with silver nanowires. Journal of Composite Materials 40(21):1961–1968
13. Lee HS, Chou KS, Shih ZW (2005) Effect of nano-sized silver particles on the resistivity of polymeric conductive adhesives. International Journal of Adhesion and Adhesives 25:437–441
14. Ye L, Lai Z, Liu J, Tholen A (1999) Effect of Ag particle size on electrical conductivity of isotropically conductive adhesives. IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing 22(4):299–302
15. Fan L, Su B, Qu J, Wong CP (2004) Electrical and thermal conductivities of polymer composites containing nano-sized particles. In: Proceedings of Electronic Components and Technology Conference, Las Vegas, NV, pp. 148–154
16. Jiang HJ, Moon K, Li Y, Wong CP (2006) Surface functionalized silver nanoparticles for ultrahigh conductive polymer composites. Chemistry of Materials 18(13):2969–2973

17. Kotthaus S, Günther BH, Haug R, Schafer H (1997) Study of isotropically conductive bondings filled with aggregates of nano-sized Ag-particles. IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology: Part A 20(1):15–20
18. Majima M, Koyama K, Tani Y, Toshioka H, Osoegawa M, Kashihara H, Inazawa S (2002) Development of conductive material using metal nano particles. SEI Technical Review 54:25–27
19. Das RN, Lauffer JM, Egitto FD (2006) Electrical conductivity and reliability of nano- and micro-filled conducting adhesives for Z-axis interconnections. In: Proceedings of Electronic Components and Technology Conference, San Diego, CA, pp. 112–118
20. Iijima S (1991) Helical microtubules of graphitic carbon. Nature 354:56
21. Thess A, Lee R, Nikolaev P, Dai H, Petit P, Robert J, Xu C, Lee YH, Kim SG, Rinzler AG, Colbert DT, Scuseria G, Tomának D, Fischer JE, Smalley RE (1996) Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. Science 273:483
22. Berber S, Kwon YK, Tomànek D (2000) Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. Physical Review Letters 84(20):4613–4616
23. Yu MF, Files BS, Arepalli S, Ruoff RS (2000) Tensile loading of ropes of single-wall carbon nanotubes and their mechanical properties. Physical Review Letters 84(24):5552–5555
24. Gao G, Cagin T, Goddard WAIII (1998) Energetics, structure, mechanical and vibrational properties of single walled carbon nanotubes (SWNT). Nanotechnology 9:184–191
25. Li J, Lumpp JK (2006) Electrical and mechanical characterization of carbon nanotube filled conductive adhesive. In: Proceedings of Aerospace Conference, Manhattan, CA, pp. 1–6
26. Qian D, Dickey EC, Andrews R, Rantell T (2000) Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites. Applied Physics Letters 76:2868
27. Lin XC, Lin F (2004) Improvement on the properties of silver-containing conductive adhesives by the addition of carbon nanotube. In: Proceedings of High Density Microsystem Design and Packaging, Shanghai, China, pp. 382–384
28. Rutkofsky M, Banash M, Rajagopal R, Chen J (2006) Using a carbon nanotube additive to make electrically conductive commercial polymer composites. Zyvex Corporation, Application Note 9709. http://www.zyvex.com/Documents/9709.PDF, 28
29. Kamyshny A, Ben-Moshe M, Aviezer S, Magdassi S (2005) Ink-jet printing of metallic nanoparticles and microemulsions. Macromolecular Rapid Communications 26:281–288
30. Cibis D, Currle U (2005) Inkjet printing of conductive silver paths. In: 2nd International Workshop on Inkjet Printing of Functional Polymers and Materials, Eindhoven, The Netherlands
31. Kolbe J, Arp A, Calderone F, Meyer EM, Meyer W, Schaefer H, Stuve M (2005) Inkjettable conductive adhesive for use in microelectronics and microsystems technology. In: Proceedings of IEEE Polytronic 2005 Conference, Wroclaw, Poland, pp. 1–4
32. Moscicki A, Felba J, Sobierajski T, Kudzia J, Arp A, Meyer W (2005) Electrically conductive formulations filled nano size silver filler for ink-jet technology. In: Proceedings of IEEE Polytronic 2005 Conference, Wroclaw, Poland, pp. 40–44
33. Moon K, Dong H, Maric R, Pothukuchi S, Hunt A, Li Y, Wong CP (2005) Journal of Electronic Materials 34:132–139
34. Matsuba Y (2003) Erekutoronikusu Jisso Gakkaishi 6(2):130–135
35. Efremov MY, Schiettekatte F, Zhang M, Olson EA, Kwan AT, Berry RS, Allen LH (2000) Physical Review Letters 85:3560–3563
36. Li Y, Moon K, Wong CP (2006) Enhancement of electrical properties of anisotropically conductive adhesive (ACA) joints via low temperature sintering. Journal of Applied Polymer Science 99(4):1665–1673
37. Li Y, Moon K, Wong CP (2004) In: Proceedings of 54th IEEE Electronic Components and Technology Conference, Las Vegas, NV, pp. 1968–1974
38. Li Y, Wong CP (2005) In: Proceedings of 55th IEEE Electronic Components and Technology Conference, Lake Buena Vista, FL, pp. 1147–1154
39. Li Y, Moon K, Wong CP (2005) Journal of Electronic Materials 34(3):266–271
40. Li Y, Moon K, Wong CP (2006) Journal of Electronic Materials 34(12):1573–1578
41. Davies G, Sandstrom J (1976) Circuits Manufacturing 56–62
42. Harsanyi G, Ripka G (1985) Electrocomponent Science and Technology 11:281–290
43. Giacomo GA (1992) In: J McHardy and F (Eds) Ludwig Electrochemistry of Semiconductors and Electronics: Processes and Devices. Noyes, Park Ridge, NJ, pp. 255–295

44. Manepalli R, Stepniak F, Bidstrup-Allen SA, Kohl PA (1999) IEEE Transactions on Advanced Packaging 22:4–8
45. Giacomo D (1997) Reliability of Electronic Packages and Semiconductor Devices. McGraw-Hill, New York (Chap. 9)
46. Wassink R (1987) Hybrid Circuits 13:9–13
47. Shirai Y, Komagata M, Suzuki K (2001) In: 1st International IEEE Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics, Potsdam, Germany, pp. 79–83
48. Marderosian D, Raytheon Co. Equipment Division, Equipment Development Laboratories, pp. 134–141
49. Schonhorn H, Sharpe LH (1983) Prevention of surface mass migration by a polymeric surface coating. US Patent 4,377,619
50. Brusic V, Frankel GS, Roldan J, Saraf R (1995) Journal of the Electrochemical Society 142:2591–2594
51. Wang PI, Lu TM, Murarka SP, Ghoshal R (2005) US Pending Patent (No. 20050236711)
52. Li Y, Wong CP (2005) US Pending Patent
53. Li Y, Wong CP (2006) Monolayer protection for electrochemical migration control in silver nanocomposite. Applied Physics Letters 81:112
54. Toshioka H, Kobayashi M, Koyama K, Nakatsugi K, Kuwabara T, Yamamoto M, Kashihara H (2006) SEI Technical Review 62:58–61
55. Lieber CM (2001) Nanowire nanosensors for high sensitive and selective detection of biological and chemical species. Science 293:1289–1292
56. Prinz GA (1998) Science 282:1660
57. Martin CR, Menon VP (1995) Fabrication and evaluation of nanoelectrode ensembles. Analytical Chemistry 67:1920–1928
58. Xu JM (2001) Fabrication of highly ordered metallic nanowire arrays by electrodeposition. Applied Physics Letters 79:1039–1041
59. Russell TP (2000) Ultra-high density nanowire array grown in self-assembled di-block copolymer template. Science 290:2126–2129
60. Lin R-J, Hsu Y-Y, Chen Y-C, Cheng S-Y, Uang R-H (2005) In: Proceedings of 55th IEEE Electronic Components and Technology Conference, Orlando, FL, pp. 66–70
61. Li Y, Moon K, Wong CP (2006) In: Proceedings of 56th IEEE Electronic Components and Technology Conference, IEEE, NJ, pp. 1239–1245
62. Li Y, Zhang Z, Moon K, Wong CP (2006) Ultra-fine pitch wafer level ACF (anisotropic conductive film) interconnect by in situ formation of nano fillers with high current carrying capability. US Pending Patent

第 11 章　微孔填充中的纳米颗粒

Rabindra N. Das，Frank D. Egitto

11.1　简介

电子封装为电子器件和装置（如集成电路芯片）提供了散热，保护了电子器件不受环境损害，以及提供了器件之间电连接。依靠多层电路封装使连接间的电信号和电势能得到很好的分离。层与层电路之间的（垂直）连接通常采用钻孔的方法。

高性能、低重量和便携的需求使得包含这些微电子工业的电子产品和电子器件向微型化方向发展[1]。集成电路芯片的高 I/O 密度和高性能的要求，使得它必须有高布线密度和更小尺度的封装。为了在小尺寸下增加电学性能，电路和钻孔必须采用更小的物理尺寸[2-6]。我们用“极微小”这个词来描述层与层的连接的小孔。随着技术的发展，现在孔的直径通常能达到 150μm，甚至更小。

现在，高端电子市场上出现了特殊应用集成电路（Application-Specific Integrated Circuit，ASIC）、复杂结构 ASIC 和现场可编程门阵列（Field-Programmable Gate Array，FPGA）。这些器件一直需要增加信号、电源和接地焊盘的数量。这就需要减小相应的焊盘间距以保持合理的芯片尺寸。正是基于这两方面的需求，半导体封装技术越来越复杂。球状阵列（Ball Grid Array，BGA）芯片的封装存在的挑战十分紧迫，因为既要满足密度的要求，又要具有较好的传热、机械和导电性能。为了综合电学、散热与密度的优势，同时也不降低器件的性能，提出了从金属线到倒装封装芯片的迁移问题。在倒装芯片封装设计时，芯片的背面暴露在外，所以与线焊封装相反，可直接散热。另外倒装芯片封装还可以提高电学性能，比如降低了由电感减小和电源与地接触增加引起的电源供应噪声。倒装芯片封装可以明显增加可互相连接芯片焊盘的排数。但是，典型的倒装法会增加芯片和印制电路板的机械连接。这也通常会降低某些地方的机械性能，比如有机 BGA 芯片的焊点处，或者在陶瓷 BGA 封装中的印制电路板封装接口处。很多连接方法被运用于倒装芯片封装中来弥补连接增加的不足。尽管典型的塑料倒装芯片封装表现出好的 BGA 稳定性，但芯片和封装之间热膨胀系数（Coefficient of Thermal Expansion，CTE）的不匹配也会限制装置的尺寸。

在模的底部、边缘或者边角采用球栅阵列封装可以降低机械连接强度，也使器

件的尺寸得以增加，然而这制约了信号 I/O 的改进。陶瓷封装和硅有很好的 CTE 配合，但是和印制电路板的 CTE 匹配却存在着很大的问题。这些问题使封装尺寸和 I/O 封装都受到了限制。也有新的材料，在损失其他与芯片 CTE 匹配的条件下，可以提高陶瓷封装 CTE 达到二级性能的可靠性。现有新的材料可提高陶瓷封装的 CTE 性能，同时也使其与基板的 CTE 匹配的花费降低。同时，用柱形焊料来代替 BGA 球状物也十分有用。

用来消除典型塑料和陶瓷封装缺陷的特殊有机封装材料得到了研究和开发。一种高度兼容的四氟乙烯（Polytetrafluoroethylene，PTFE）[7]材料被证实解决了所有有机芯片面临的可靠性问题。但是每个新技术都在封装密度上提出了挑战。

有很多传统方法可以减小尺寸，并且增加密度。这些方法包括减小宽度和金属线路之间的距离并且增加布线密度。通过运用更薄的金属，线路结构可以被简化。但是有时薄的狭窄的线路会增加电阻从而使电学性能有所降低。这个缺点可以通过半添加法增加线的纵横比，来进行一定程度的弥补。增加布线层是个提高功能密度的直接方式，然而增加布线层难免会增加成本。因此，必须要充分利用布线空间从而尽量减少布线层数。对于传统的电镀通孔（Plated Through-Hole，PTH）技术，需要两个 PTH 来完成电路的布线。PTH 通道也可以用作布线（见图 11.1a）。封装设计需要充分考虑到优化应用布线空间，包括盲孔和埋孔的利用率。与 PTH 相反，盲孔和埋孔不需要贯穿整个基底。

盲孔是这样形成的：它终止在先前形成的内部与基板相连金属上，随后金属化。埋孔在薄基板上的结构与通孔相似。在金属化和线路形成后，薄基板和各复合材料交叠构成厚基板。由于这种特性，“极小”这个词经常被用于形容这种小尺寸的盲孔和埋孔。盲孔和埋孔在封装内部提供了在任何水平布线层、任何深度上终止的垂直方向的导电通路。这种对传统电镀过孔方法的替代，使得在孔的终端上或下方添加其他的布线通道。

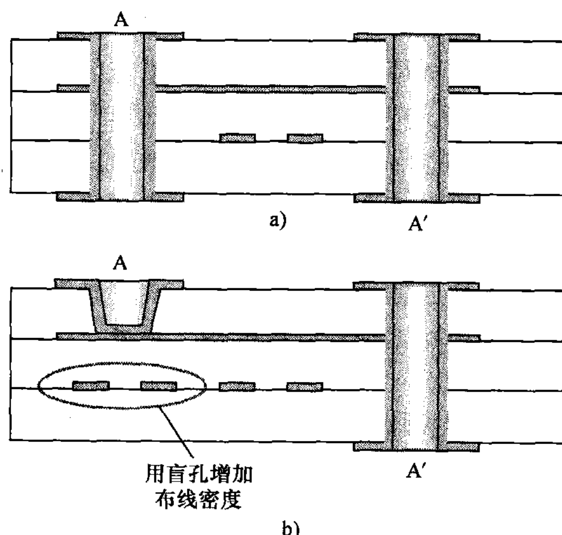


图 11.1　盲孔可以增加电路层中的布线密度

随着过孔直径的减小就需要更高的密度设计，这使过孔的电镀变得更为困难。这个缺点某种程度上可以通过使用薄的容易用激光操作[8-12]的绝缘材料来缓解。尽管盲孔能释放出布线空间，但是在纵横比大于 1:1 的盲孔上进行电镀是比较困难的。由于位面间距离的增加，盲孔的尺寸或者绝缘材料层数需要增加。

然而，连续增加层数时会引起累积生产上的损失，使得这种加工方法十分昂贵。

一个不受以上方法限制并且增加线密度的途径是，制造一种结构，它可以在垂直方向上的达到任意深度，这样就能使得薄片间金属-金属 Z 轴方向亚组成物质的互连成为可能，从而形成一种复合结构[13-19]。相互之间的连接是用导电胶（Electrically Conducting Adhesive，ECA）连接的，粘合剂主要是由导电胶料组成。

在过去几年，在电子工业生产中，导电胶作为连接材料的使用越来越广泛[20-25]。导电胶是由聚合树脂和导电填料混合而成的。金属和金属通过导电填料的连接提供它们之间的导电性[22-29]，同时聚合树脂提供它们之间的机械加工性能[22-25,30]。一些对于金属填充聚合物的电阻研究已经完成[31-38]。可以通过提高导电填料的含量，提高导电性能，但是同时会影响其机械性能。对于层与层的连接，由导电胶和金属表面之间形成的导电连接的稳定性是最重要的。

纳米技术领域已越来越成为新世纪新型科技的重要技术，纳米技术领域包括纳米材料的合成、对纳米材料物理化学和导电特性的理解和利用、纳米聚集体的结构等。在21世纪众多关键技术中，它将扮演越来越重要的角色[39-51]。由于高密度电子封装越来越重要，对高密度印制电路板和用超微器件实现的 Z 轴方向上导电连接的薄片芯片载体的需求越来越大[13-19]。现在趋势表明，印制电路板通道的直径在100μm，这意味着薄片芯片载体的大小需要在50μm或者更小。导电胶的颗粒可以有较宽的尺寸范围，但是大尺寸颗粒在填充小孔时（直径在60μm或者更小）会出现空隙问题。所以，现在材料加工研究人员在研究导电胶时，倾向于对纳米颗粒的研究，这样可以很好解决小孔填充的问题。

已经通过各种实验方法对纳米颗粒（1～100nm）进行了十年以上的研究[52,53]。许多研究表明，纳米颗粒的很多性质如物理化学性质、机械性能、磁性和光学性质都能通过控制尺寸大小和组成的粉末及其性质来实现。对内部结构比较重要的因素主要有颗粒尺寸大小、分布情况和其形态。纳米颗粒呈现出了很多较好的特性。这些特性包括高硬度、高扩散性、较好的柔韧性、低电阻、较好地热扩散能力、低导热系数和软磁性质。最近，由于纳米导电颗粒、毫微管和纳米线越来越小型化而被电子工业所重视。纳米材料即可用作导电胶又可用作喷墨，也可以应用于丝网印制和喷射印制以获得较好的导电特性。低温烧结可以获得较大的电导率，这也是纳米材料主要的优势所在。但是，有关微孔纳米颗粒电性能方面的研究文献却十分有限。

由于对基于纳米颗粒的导电胶的重要性和研究文献的认可，所以最近几年对高性能粘合剂的研究非常全面和广泛。本章将介绍和总结，通过控制尺寸的颗粒（从纳米尺寸到微米尺寸）来做导电胶的相关研究和进展。该种颗粒还易于填充小孔从而使 Z 方向具有很好的导电性。之所以要对它进行总结和回顾，是为了更好地运用和改善基于纳米颗粒的导电胶的特性，同时也能更好理解和改进微小填料对 Z 轴方向导电性能贡献。特别的是，还提出利用ECA极小颗粒填充微孔作为 Z

（垂直）方向金属和金属连接的策略。本章我们将讨论纳米颗粒和基于纳米颗粒的导电胶对 *Z* 轴方向连接情况的影响。目前对导电胶的研究发现，用小尺寸颗粒去填充小直径微孔是有突出效果的，特别是和有机薄板芯片载体基板结合运用时。导电胶和金属表面之间的导电稳定性和机械强度是有要求的。已经有很多实验对不同颗粒大小的填料作了研究（从纳米到微米）。总结和回顾中，还描述了微尺寸结构、传导结构、体积电阻率、机械强度和混有很多金属和合金（如铜、银和低熔点的合金经常被当作导电填充颗粒用于 ECA）的导电胶的稳定性。案例分析中，给出了一个 150μm 间距的银质填充导电胶。它常用于倒装芯片塑料球栅阵列封装中的 *Z* 轴方向连接中的微通孔填充。同时，也讨论了如何取得更小的尺寸特征，以及如何满足严格的限制条件并最终取得较好的电学连接的材料和加工方法。

11.2　用于微孔填充的导电胶/油墨

导电胶是由纳米导电聚合物和导电填充颗粒混合而成的。当填料含量充足时，则导电胶会有理想的导电性能。这样，在微通道中，可以应用导电胶的导电性形成满足连接电子元器件的导电通道。导电性主要是由于内部颗粒的相互接触实现的。出于导电性能的考虑，颗粒之间应尽可能接触（物理的或者通道）并且能形成网状连接来增加电子转移。用球形颗粒的渗透原理，可以估算导电填料的体积阈值。当体积分数高于此阈值时，导电路径便能够形成。用混有金属颗粒的导电油墨也能用于微通道之中。油墨通常是用分散均匀的纳米颗粒形成。导电填充颗粒之间的烧结过程为导电提供了保障。

用于通孔填充的导电材料必须具有较好的耐腐蚀性，对现有制造工序（比如网印技术）有很好的适应性，加工后有较低的缩水性，并具有高机械强度，以及对 PCB 材料的高粘合性和尽可能的低耗费等特点。图 11.2 所示为导电胶用于微孔的一个典型例子。这里导电颗粒提供了较高的电导率，并且导电胶中的聚合混合物提供了较可靠的连接。填充微孔的导电胶通常是需要具有各向同性的（即 ICA），也就是说对所有方向都有导电性能。图 11.2 给出了垂直方向（*Z*）和水平方向（*X*、*Y*）的连接。无论是热固性的还是热塑性材料，都可以用作粘合剂中的聚合物。

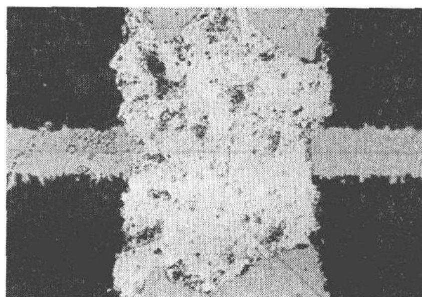


图 11.2　微孔（盲孔）中导电胶的横截面（本例中，铜垫片在纵向互连并在横向上在铜平面内连接）

氰酸酯树脂、环氧树脂、硅有机树脂和聚氨酯树脂都是运用比较广泛的热固性材料；马来酰亚胺、酚醛环氧和丙烯酸酯是运用较广泛的热塑性材料。热固性的环氧树脂是目前最常见的材料。它具有出色的粘合强度，良好的化

学抗腐蚀性能和成本低等特点。通常，可以加入热塑性塑料使得导电胶在中温条件下能够软化。热塑性材料 ICA 一个非常杰出的优点是其可再加工性，也就是说它可以很好地被修复。但是，热塑性材料 ICA 主要的缺点在于，在高温下 ICA 和连接表面间的导电胶很容易退化。基于聚酰亚胺的 ICA 主要缺点在于，它通常都含有溶剂，加热时溶剂蒸发会形成空隙。很多商业化的 ICA 采用热固树胶。

导电填料通过导电颗粒之间的接触，为混合导电胶提供了导电性能。导电填充材料包括不同形状和尺寸的银、金、镍、铜和碳颗粒等。在各种金属粉末中之中，扁平状的银在商业化 ICA 生产中运用最为广泛。因为它制作工艺简单，并且电导率高和薄片之间有很好的接触性。另外，由于自然界中存在导电的氧化银，银在性价比上的表现很出色。这是因为很多其他金属的氧化物都是绝缘体。比如，铜粉末的导电性会随老化程度的加深大大降低。所以基于镍和铜的导电胶容易氧化，通常并不具备稳定的电导率。甚至在添加抗氧化剂的情况下，基于铜的导电胶随着老化程度的增加电导率依然会降低，特别是在高温高湿度的条件下。表 11.1 总结了一些有关材料的电阻率。

表 11.1　不同材料的电阻率

材　料	电阻率/(Ω·cm)
固化未填充环氧树脂	10^{15}
钻石	10^{14}
玻璃	10^{10}
无掺杂的 ICP	10^{10}
硅	10^{5}
掺杂的聚苯胺	10^{-1}
最好的 ICP	10^{-4}
纳米管	10^{-4}
银颗粒填充环氧树脂	10^{-4}
焊剂	10^{-5}
银	10^{-6}

11.3　纳米颗粒导电胶在微孔填充中的应用

11.3.1　材料种类

人们所说的“纳米颗粒”通常是指极细小的金属颗粒，其尺寸小于 100nm。

纳米颗粒可以是三维立体的，也可以是二维平面的，也可以是一维线形的[54,55]。总体上说，用纳米颗粒作填料的导电胶就是混有一些纳米材料（无论材料结构是三维、二维，还是一维）的混合物，其中的纳米材料可以保证全面的导电性能和导电胶的烧结效果。图 11.3 给出了不同结构的粉末填料作用于微孔中的理论对比情况。在 6 种对比情形中，微孔的体积都是相同的。通过金属和金属的连接实现导电。同时，增加颗粒密度能够整增加金属与金属的接触。每个接触点上都存在着接触电阻。对于微米颗粒，单位体积上的颗粒数量将远远小于纳米颗粒。因此，用微米颗粒作为填料微孔的接触电阻更小，尽管颗粒与颗粒间的接触稳定性没有纳米颗粒好。出于这方面考虑，将纳米颗粒和微米颗粒混合，微米颗粒用以减小接触电阻，纳米颗粒可以增加颗粒接触数量。纳米颗粒和微米颗粒的混合可以是三维结构的纳米颗粒和三维结构的微米颗粒，二维结构的纳米颗粒和二维结构的微米颗粒，或一维结构的纳米颗粒和一维结构的微米颗粒，或者三种结构中的任何组合。

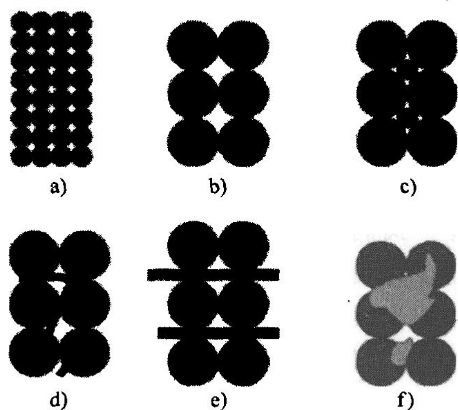


图 11.3　一系列导电胶填充的微孔（盲孔）结构图（导电胶包含聚合物与下列物质）
a）纳米颗粒　b）控制尺寸大小的微米颗粒　c）纳米颗粒和微米颗粒的混合体　d）微纳米颗粒和微米颗粒的混合体　e）二维微米颗粒　f）纳米/微米低熔点颗粒

另外一种可行方法，是用低熔点（Low Melting Point，LMP）颗粒填料。这种 LMP 颗粒通过熔结降低了接触电阻。从此，基于纳米颗粒的导电填料可以分为纳米、可调节微米、纳米和微米混合，以及基于低熔点颗粒的。现在，较低电阻的导电胶已研制出来[56,57]，它可以全面提高导电胶的导电性能。

11.3.1.1　纳米颗粒填充导电胶（Nano-Based Adhesive, NBA）

纳米金属颗粒（尺寸小于 100nm）技术对很多油墨和胶料向小型化方面应用很有帮助。用较大的颗粒在对微通道的填充时会产生空隙。但是，这样的问题可以使用纳米金属颗粒来解决。但是，这需要克服纳米颗粒的聚合性和高表面活性等问题。低温烧结时，纳米颗粒在有机基体中的扩散性的好坏，是能否作为高电导率导电胶的决定性因素。这可以通过改变颗粒表面的有机材料来改变表层能量，从而得到均匀的扩散[58]，但是这样也会对聚合体的烧结有影响[59,60]。有机防老化剂[61]（如聚乙烯吡咯烷酮（Polyvinyl Pyrrolidone，PVP）），可以有效防止纳米颗粒的团聚，并使其具有较好的扩散能力。运用这种方法，微孔填充可以使用喷墨技术来完成[61-67]。

纳米颗粒可以自烧结并形成导电通路。由于纳米颗粒具有很大的表面积，必须

要用较多的溶剂，这样能使银质胶料和油墨的剂量大大增加。

图 11.4 所示为采用纳米颗粒填料的导电胶的微结构。通过烧结和去除溶剂的方法，纳米填充粘合剂可以获得满意的电导率。然而，溶剂的去除可能导致浆料的缩水。在较高温度下，粘合剂缩水现象通常会导致空隙的产生，而这些空隙会使电阻大大增加。因此，我们必须在通道填充过程中尽可能少地使用溶剂。纳米颗粒、纳米管和纳米线可用作浆料的填料，并用于通道的填充。下面举例说明，用纳米线作为导电填料。一种用银作纳米导线的新型 ICA 已经被研制出来。导电性质和机械性能都与传统的用微米银颗粒或者纳米球状颗粒[68]作填料的传统 ICA 相当。研究表明，在低填料含量的条件下，用银质纳米线作为填料的导电胶呈现出较低的电阻和较高的切变强度。在微通道应用中，以碳纳米管作为导电胶的填料是另一个方法[69,70]。

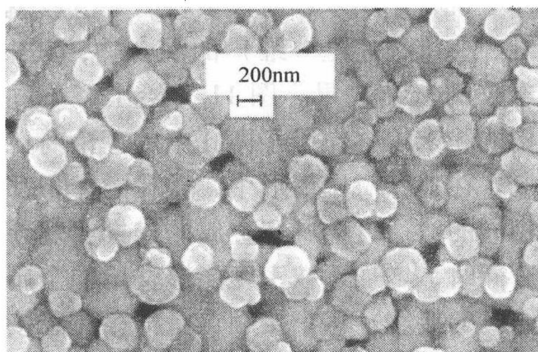


图 11.4 采用纳米颗粒填料的导电胶 SEM 图像

11.3.1.2 **亚微米超细颗粒和微米颗粒**

当颗粒的尺寸从纳米增加到微米时，单位体积内颗粒的表面积大大减小。微米颗粒需要较高的含量才能成功地渗透。在通孔填充应用中，颗粒尺寸和分布状况是非常重要的。大颗粒可能在填充通孔的过程中使通道堵塞产生空隙并形成开路。最近，亚微米超细颗粒在通道填充的应用中备受关注[13]。图 11.5 所示为基于银和铜微米颗粒填料的导电胶。在银质粘合剂中，颗粒的平均直径为 5μm，填料含量比较高并且颗粒之间能相互连接，也就是说导电路径已经形成[26]，如图 11.5a 所示。用 4μm 大小的铜颗粒为填料的粘合剂也有相似的结果，如图 11.5b 所示。不同形状不同尺寸的微米颗粒混合，可以使导电胶获得更高的电导率。

由微米颗粒（2.0～3.5μm）、亚微米超细颗粒（0.6～1.5μm）和扁平状颗粒（0.5～5μm）组成的银颗粒都被用来实现较低的电阻率[71]。银薄片具有亚微米到微米不同程度的厚度。廉价的亚微米超细镍颗粒也可以应用于导电胶[72]。表面涂上纳米金属层的微米颗粒也可以应用于微通道。最普遍的例子就是将金或银电镀在铜颗粒上[73]。而且，金和银电镀在铜颗粒表面还能够防止其氧化。

11.3.1.3 **微纳米混合材料**

纳米导电颗粒被认为是 ICA 小间距连接应用中的理想导电填料。尽管纳米银质填料会降低 ICA 的渗透阈值，但是由于其较大的表面空间会导致接触电阻大大提高，并因此致使其导电性能不如微米颗粒好。在纳米和微米材料混合运用过程中，纳米颗粒占据节点间隙，从而改善了颗粒与颗粒间的导电连接[13]。图 11.6 给

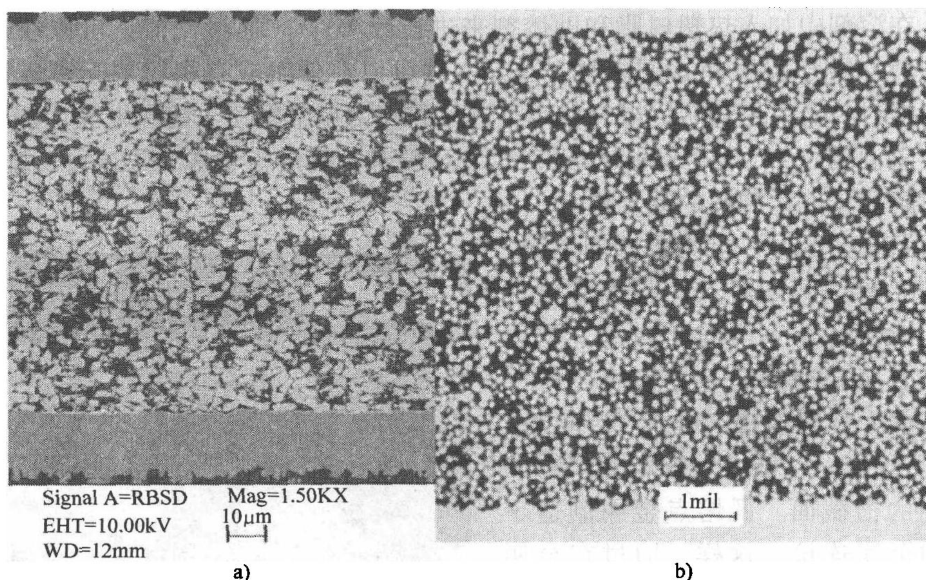


图 11.5　由微米银颗粒/微米铜颗粒组成的导电胶横截面图像
a）微米银颗粒　b）微米铜颗粒

出了纳米和微米材料混合的导电胶的微结构。可以看出独立的纳米颗粒和较大的微米颗粒相连接。

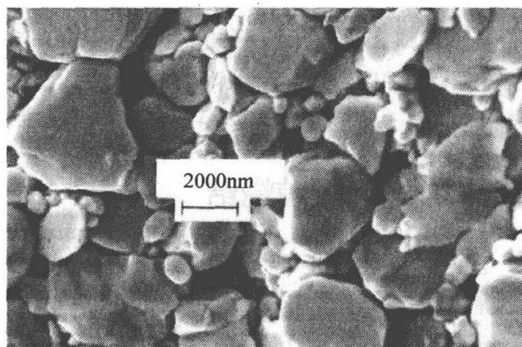


图 11.6　纳米银颗粒和微米银颗粒混合结构的截面 SEM 图像

据研究，在微米颗粒中添加 2% 的纳米颗粒可以增加它的导电性能[74]。但另外一个研究[75]表明，持续增加纳米颗粒含量会使电阻增加。在微米片状银颗粒中添加纳米银胶体通常使电阻率增加，这主要是由于接触电阻的增加。只有在渗透阈值附近时添加纳米银颗粒，才有助于导电路径的形成并使其电阻率减小。还有研究[76]表明，纳米颗粒的加入可以使渗透阈值从 60wt% 降到 50wt%，但是总体阻抗会增加。纳米银颗粒可以填充片状微米颗粒间的空隙，使得在低金属含量时也能够形成导电路径。但是由于纳米颗粒尺寸太小，并且有很大的表面积（接触电阻显然会很大），它的阻抗会明显比扁平状银质颗粒要大。所以很明显，纳米-微米混合系统的电阻值取决于颗粒尺寸和混合情况。

11.3.1.4　低熔点颗粒填料

另一种增加导电胶电导率的方法是在环氧基体中添加低熔点（LMP）颗粒填料[77-79]。焊料就是一种最典型的低熔点材料。低熔点聚合浆料可以通过混入焊料

颗粒，在溶剂中加入热塑树脂和助熔剂来进行改善[77]。通过回流，可以获得防止氧化并部分融合 LMP 特性的焊料。这是一种可以在低温或有机溶剂下重复使用的高聚合材料。研究还表明，混合低熔点颗粒和高熔点金属粉末的导电胶，能够很好地结合它们的优点[78]。这种导电胶是 LMP 粉末、高熔点粉末（如铜）、助熔剂、聚合树脂和其他添加剂的混合物。

当温度较低时，低熔点填料熔化，熔化液相渗透到高熔点颗粒中并将它溶解。液相存在一段时间之后，硬化并形成合金。这样通过导电胶中两种粉末多重冶金化连接，建立了导电性。图 11.7 所示为以低熔点颗粒为填料的粘合剂的横截面。低熔点金属制造了连续的金属连接。这样，通过在金属颗粒间短暂的液相烧结（Transient Liquid Phase Sintering，TLPS）形成了导电通道。高电导率的粘合剂可以通过这种方法制成[79]。但是，制约这种技术的一个重要因素是，低熔点填料和高熔点填料的物质数量是受限制的。只有两种可以互溶的材料的特定组合，才能形成这样的金属连接。

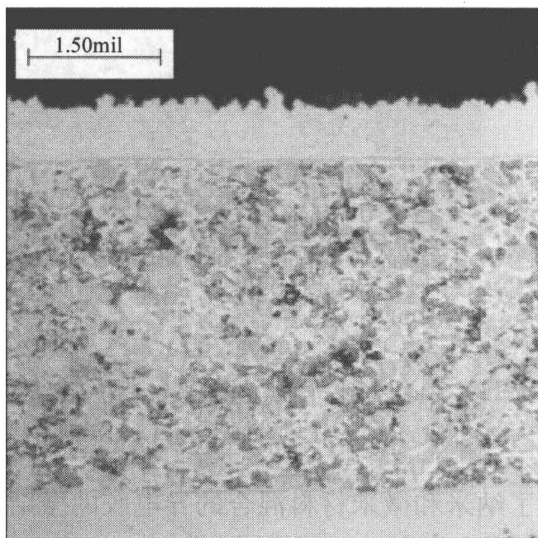


图 11.7 混有低熔点颗粒导电胶的横截面显微镜图

11.3.2 纳米颗粒烧结

总的来说，加入纳米颗粒可以降低渗透阈值，以及增加接触电阻（由于与微米颗粒相比其表面积大）使得阻抗增大。最近的研究表明，纳米银质颗粒能在粘合剂硬化温度下发生烧结[80]。实验表明，烧结温度随着颗粒尺寸的增加而增加。在微米颗粒中添加纳米颗粒可以显著降低烧结温度。单位体积内纳米颗粒的相互接触点数量明显大于微米颗粒的接触点数量，如图 11.3a 所示。

总体电阻是导电胶连接中的所有填充颗粒本身电阻、填料之间的电阻和填料与垫板之间电阻的总和。为了减小总体电阻，可行的方法是减小填充颗粒之间的接触电阻并选取电导率高的金属做填料。如果纳米颗粒烧结在一起，颗粒与颗粒接触的情况将减少，使得接触电阻减小（见图 11.8）。通过使用表面活性剂同时盖住这些纳米银填料，可以使烧结现象更为明显。这样纳米填充的 ICA 可以获得比基于含量为 80wt% 甚至更高含量微米颗粒的 ICA 更高的电导率。为了测试高温烘焙条件，使用了纳米颗粒和微米颗粒混合物。图 11.8 所示为使用纳米颗粒和微米颗粒混合物在 275℃ 发生烧结现象的 SEM 图像。从图中可以观测到烧结

现象，并且连续的金属连接取得了较好的导电性能。如果不加入纳米颗粒，在275℃时不会观察到类似的烧结现象。这似乎表明，高浓度的纳米颗粒可以更容易直接形成出颗粒与颗粒之间的接触，从而使烧结现象易于发生。

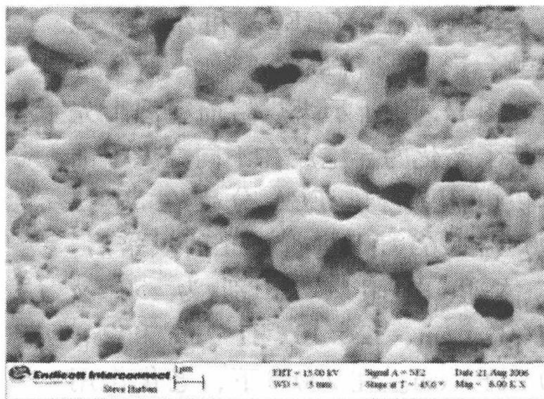


图 11.8　275℃下纳米银颗粒和微米银颗粒混合物加工成的导电胶发生烧结现象时的 SEM 图像（可以观察到烧结现象）

11.3.3　微孔的导电性要求

显而易见，低阻抗是由导电颗粒连接形成微通道连接的理想属性。通常导电胶的体积电阻率为 $10^{-6} \sim 10^{-3}$ $\Omega \cdot cm$。用铜、低熔点颗粒和银作为填料的浆料，在 190℃下烘焙 2h 后的体积电阻率[13]分别为 $5 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$、$5 \times 10^{-5} \Omega \cdot cm$ 和 $2 \times 10^{-5} \Omega \cdot cm$。

所有由 LMP 和铜组成的纳米颗粒的电阻率大约为 $10^{-5} \sim 10^{-4} \Omega \cdot cm$。但是银的混合物的电阻率约为 $10^{-6} \sim 10^{-4} \Omega \cdot cm$。纳米银颗粒的体积电阻率为 $10^{-4} \Omega \cdot cm$。然而，当采用纳米微米混合系统时，体积电阻率降到 $10^{-5} \Omega \cdot cm$。用银颗粒作为填料的浆料的电阻率最小。体积电阻率会由于烘焙温度的升高烧结现象的出现而降低。图 11.9 所示为体积电阻率随烘焙温度的升高而改变的曲线图。图中，在150 ~ 175℃时体积电阻率有明显的下降。

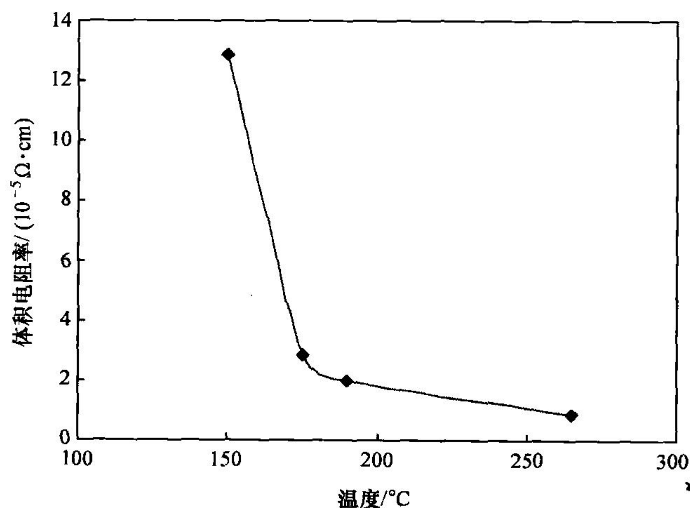


图 11.9　在不同固化温度下银导电胶的体积电阻率

在烘焙前，使 ECA 和外界环境接触会影响浆料最终产物的粘结性质。图 11.10 所示为烘焙前室温下先进行了老化的导电胶在不同温度下的体积电阻率[13]。ECA 分别在 50℃、190℃和 265℃下进行 72h 的烘焙后，其体积电阻率分别为 $50\times10^{-5}\Omega\cdot cm$、$32\times10^{-5}\Omega\cdot cm$ 和 $2\times10^{-5}\Omega\cdot cm$。在 200℃下，老化作用对电阻的影响很明显。但是当烘焙温度高于 250℃时，老化作用对电阻的影响并没那么明显。当进行 24h 后，电阻率有明显的升高，之后上升曲线又趋向平缓。

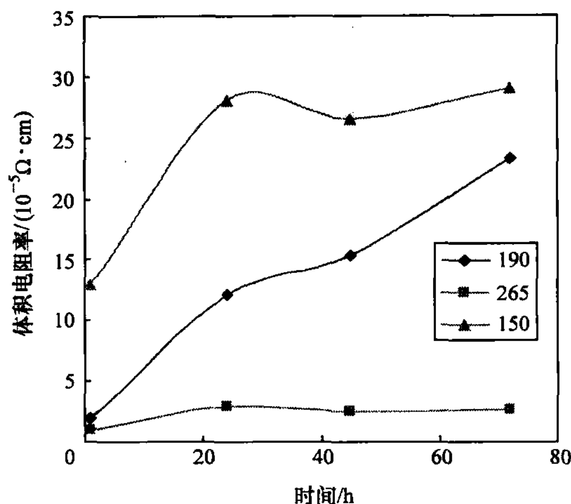


图 11.10 体积电阻率随着时间和温度的变化而变化的曲线

图 11.11 给出了银填料 ECA 在室温下暴露时间对粘度的影响。在 50Pa 压力和 N_2 的条件下，对它的粘度进行了测量。导电胶的粘度在进行 40h 暴露后增加了 30%，在进行了 70h 后增加了一倍。根据差示扫描量热法（Differential Scanning Calorimetry，DSC）可知，出现这种情况的原因是在室温下已经有部分导电胶被固化。之后再在 200℃下进行固化时，它的电阻远比那些没有在室温下暴露过的导电胶的电阻大。但在 250℃以上进行固化时，颗粒的烧结现象使得体积电阻率始终保持在低值并具有高的导电特性。

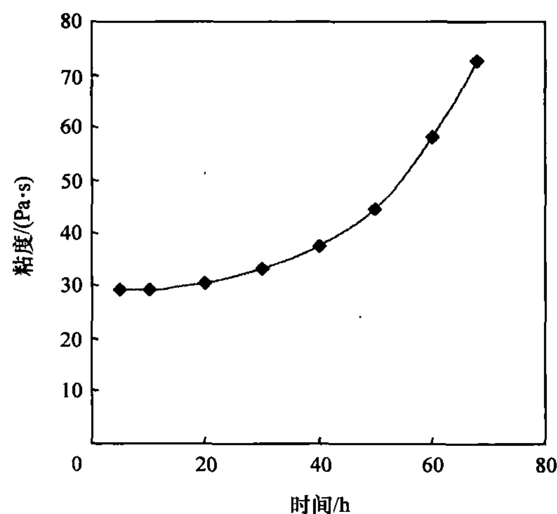


图 11.11 室温下粘度随着暴露时间的变化曲线

总的来说，ICA 浆料在固化前电阻很大，但是在固化后导电性能会明显提升。由于聚合体的收缩 ICA，在固化工艺进行后获得了导电性。

相应地，如果收缩程度增大 ICA 将会表现出更好的导电性。当 ECA 的交联密度增加时，聚合基体的收缩程度会增加，从而使得固化后获得更低的电阻。对于环氧基 ICA，可以加入少量的多功能环氧树脂，从而增加交联密度和收缩程度，进而提升导电性能。Jeong 等人[81]已经研究了固化特性、熔剂蒸发和收缩性对导电胶电导率的影响。随着固化时间的增加，由于熔剂蒸发比率和收缩比率的增加，聚合物中的银颗粒在聚合物更加集

中。这样也使得银颗粒在聚合体中形成导电通道。这些结果表明，蒸发程度的加深和收缩比率的增加都有利于导电胶的电导率的增加。

当加入少量的短链二羧酸时，ICA 的导电性也会明显增加。这是由于在银薄片之间形成了利于电子流动的通道，进而使得薄片之间的接触更紧密[82]。在银片表面形成的氧化银的导电性没有银本身的导电性好。在这个过程中，加入醛类等还原剂可以提高导电性，因为还原剂和氧化银之间反应可生成纯银[83]。

由于退火工艺的不同，也会使得样品导电性产生巨大的差异。另外，在退火之后获得的导电性还取决于固化温度。导电胶中聚合物的特性随着固化温度的变化而变化，同样影响到 ICA 的导电特性。也就是说，即使在退火工艺以后，在固化过程中获得的聚合物的性质也影响着 ICA 的导电特性。

11.3.4 导电胶的粘结性

导电胶和基底之间的粘结性是决定半导体封装稳定性的重要因素。有两种获得粘结性的方法：化学连接和物理连接。这两种方法都使聚合物表面的粘结强度增加[84]。化学连接使用共价键和离子键实现聚合物和基体间的连接[84]。物理连接使用力学联锁和物理吸附实现聚合物和基板表面的连接。对于力学联锁，聚合物和基体是通过肉眼可分辨的方式连接的，聚合物流入基板的缺口和微孔中起粘结作用[84]。因此，对于表面粗糙的基板，聚合物有更好的粘结性，因为它有更大的表面空间和更多的锚点。

导电胶的连接强度通过 90°脱落强度测试和抗拉强度测试进行评估。对于粘结在粗糙铜片上导电胶，脱落强度可达到 2.75lbf/in；而 LMP 填充的导电胶则低至 1lbf/in。温度循环测试是用热冲击试验箱在 −55 ~ 125℃ 范围内进行的，在每个温度下暴露约 10min。在测试前，测试了抗拉强度。1000 次循环后，用 MTS 拉力测量器以 0.025in/min 的速率缓慢加力直到连接破裂。

在 1000 次循环后，所有导电胶都很稳定。同时，即使进行了 1000 次循环，它们都有相似的脱落和抗拉强度（差别 10% 以内）。在所有抗拉强度测试中，内聚失效是主要的失效形式。表 11.2 总结了不同导电胶在 90°脱落强度测试和抗拉强度测试下的数值。以银颗粒为填料的导电胶具有最好的力学性能。

表 11.2 不同组成的 ECA 抗拉强度和失效模式

导电胶	90°脱落强度/(lbf/in)	抗拉强度/(lbf/in^2)	失效模式
低熔点合金	1	600	粘结
Cu	1.77	2056	粘结
Ag	2.75	3370	粘结

对表面进行等离子体刻蚀处理，已经成为导电胶获得高粘结强度的有效办法[85]。在等离子体刻蚀处理过程中，等离子体会与表面污染物发生剧烈反应，这

样长链高聚合分子被分解成一个个小的气体分子（主要是气体水和碳的氧化物的混合物）。等离子清洗可以去除这些颗粒。

另外一种提高粘结强度的方法是使用偶联剂[86]。偶联剂是由硅、钛和锆组成的有机混合物。偶联剂由两部分组成，并且担当连接聚合物和无机基板之间媒介。例如，聚合物和基板通过不同的有机链和硅烷连接。Gianelis 等人对很多硅烷偶联剂进行了研究[87]。例如，可以采用喷砂处理、化学侵蚀、等离子侵蚀处理、电镀等方法都使表面粗糙，进而增加粘结强度，并且还可以提高在腐蚀或者潮湿环境下的结构稳定性[88,89]。

一种改进的增加粘结强度的方法，是降低粘合剂树脂的弹性模量。通过使用低弹性模量的树脂，能够降低粘合剂接口的热应力，同时增加粘结强度[90,91]。然而，弹性模量过度下降会使内聚力变小，从而使粘结强度降低。所以，需要找到弹性模量的最优化值，来使粘结强度尽可能达到最大。

除了以上介绍的，还有其他一些因素，如固化条件和 IC 封装结构等，也可能影响导电胶的粘结强度。

11.3.5　导电胶连接的稳定性

在电子封装中，除非模板和电路经过严格的测试，否则导电胶没有任何价值。为了对导电胶连接的稳定性进行测试，两层铜质基板中间夹一层大约 100μm 厚的粘合剂薄膜。导电膜被 100μm 厚的玻璃强化绝缘介质包围着。在分层过程中，周围 100μm 厚的绝缘介质保证了合适的粘合剂夹层厚度。夹层的稳定性可以通过高压测试（Pressure Cooker Test，PCT）、焊料振动和红外线（Infrared Ray，IR）回流来测量。

对于 PCT，实验样品是在 121℃和 100% 相对湿度（Relative Humidity，RH）的环境下加载 19lbf/in^2 的恒定压力进行测量的。表 11.3 总结了实验结果，样品在稳定性测试后还是稳定的，并且在 PCT 中，焊料振动和 IR 回流测试后没有出现分层。同时，芯片经过 4h 的 PCT 后，在 260℃下进行了 15s 的浸焊。

表 11.3　稳定性测试结果

测　　试	银粘合剂	铜粘合剂	LMP 粘合剂
IR 回流（225℃下回流 3 次）	通过	通过	通过
PCT（4h）（121℃/100% RH）	通过	通过	通过
焊料振动（260℃下浸焊 15s）	通过	通过	通过
IR 回流 + PCT + 焊料振动（回流 3 次 + 121℃/100% RH + 260℃下浸焊 15s）	通过	通过	通过
IR 回流 + 焊料振动（回流 3 次 + 260℃下浸焊 15s）	通过	通过	通过

11.4 微孔填充研究

稳定的金属环氧树脂粘合剂被用于填充微通道，从而形成夹层 Z 轴方向的导电连接。图 11.12 所示分别为 LMP、铜和银作为微孔填料的典型例子。直径大概为 55μm、纵横比大约为 3:1 的孔隙由不同的粘合剂填充。所有浆料都使底部和顶部有连续的连接。LMP 溶化并且形成了大颗粒并使有机体隔离。铜和银都保持了颗粒与颗粒的连接方式和在孔内粘结的一致性。所以，在电子封装上用来保证 Z 轴方向导电的导电胶的种类非常广泛。

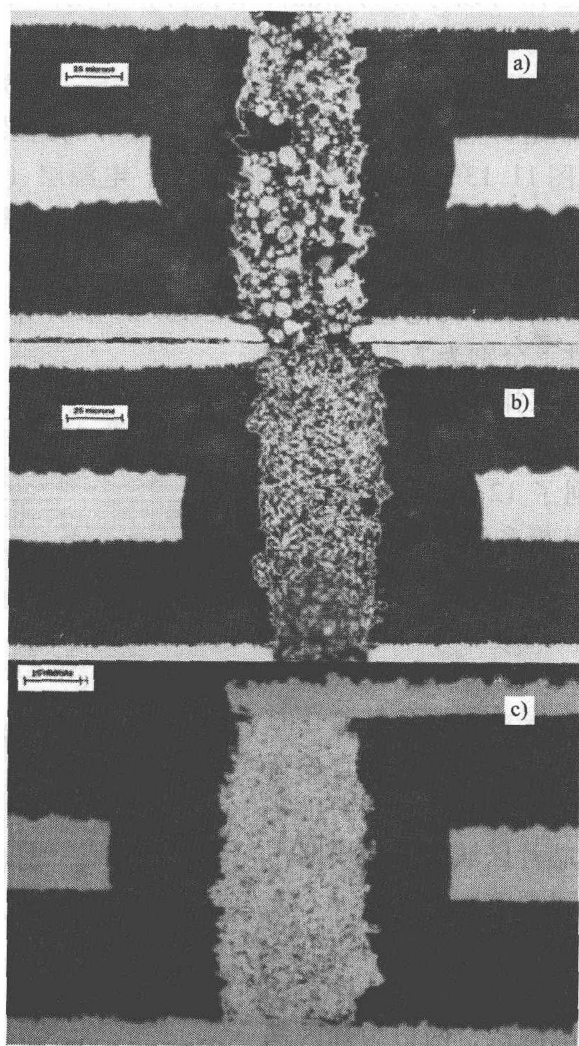


图 11.12 导电胶填充的连接核心

a) LMP b) 铜 c) 银

导电连接的稳定性，可以用1000次深度温度循环（Deep Thermal Cycling，DTC）、IR回流（3次，225℃）、PCT和焊料振动进行进一步测试，没有发现内聚破坏的失效形式，并且没有产生分层。导电连接处即使在多次IR回流的测试环境下依旧保持稳定。

11.5 个案研究：*Z*向互连中的微孔填充试验

11.5.1 芯片制备

本章描述的是，运用可以分层的标准件来获得相互之间导电连接的一整套方法。其片心由各种布置好的信号层、电压层和零电位层组成。

另外，信号层、电压层和零电位层可以安置在同一层。作为研究案例，*Z*轴方向的连接方法被用来制造焊点间距为150μm的倒装芯片的封装。这里采用了两个基本的片心模块（见图11.13）。一个是2S/1P片心。电源层（P）为35μm厚的铜金属片，夹在两层PTFE绝缘体中间。PTFE以（60wt%）二氧化硅颗粒为填料，从而减少了绝缘材料的CTE，并且和铜更为匹配。采用PTFE是由于它良好的导电、力学和热力性能。以二氧化硅为填料的PTFE的相对介电常数和损耗因数（tanδ）在10GHz条件下分别为2.7和0.003。

信号层（S）包含采用半添加法（线路电镀）工艺得到的铜特性。电镀工艺制作而成的最小尺寸达到了12μm宽的线路和25μm的线路间距。基板和线路最小间隔也是25μm。若在通道中采用激光钻通孔的方法可以得到40μm直径的通孔。用激光钻盲孔的方法钻盲孔，可以得到50μm直径的盲孔。之所以选择后者，是为了避免钻通孔时纵横比大于1∶1的要求。电镀焊盘的直径在75μm左右。这样的尺寸大小，可以满足布线设计时在最稠密的芯片区域内一个线路占用一个通道的要求。

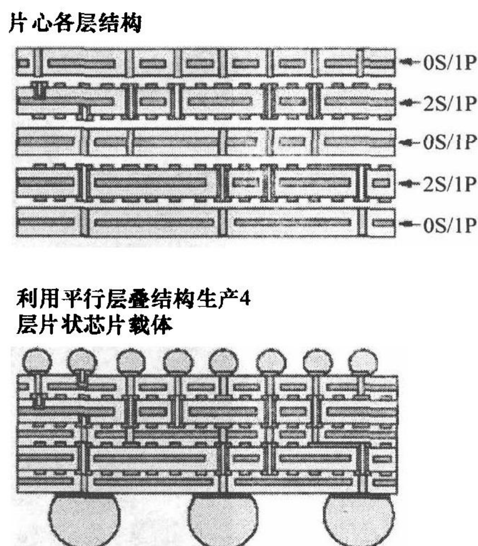


图11.13 平行层叠复合结构（片心）形成的片状芯片载体（此芯片载体有4层具有带状传输线结构的信号布线层）

在这个案例中，第二个是0S/1P片心，或者叫“连接片心”。这个片心的结构是中间为35μm厚的铜质电源层，两边为烯丙基化聚苯醚（Allylated Polyphenylene Ether，APPE）和以二氧化硅为填料的聚合物夹层。在1GHz条件下，材料的相对介电常数为3.23，在1MHz的条件下介电损耗因数为

0.003。片心中的通孔是用导电胶填充的（见图 11.12)。图 11.14 所示为 0S/1P 芯片的结构和制作过程。

11.5.2 复合材料分层

在分层之前，改变在 2S/1P 和 0S/1P 的接头，用导电胶连接 2S/1P 片心与铜片，同时将 2S/1P 也与 0S/1P 的另一面相连。在每次增加另外的 2S/1P 和 0S/1P 时，都要在复合分层中增加了两个信号层。这样就形成了在 5 层的复合结构（两层 2S/1P 和三层 0S/1P）中包括 4 层信号层，如图 11.13 所示。

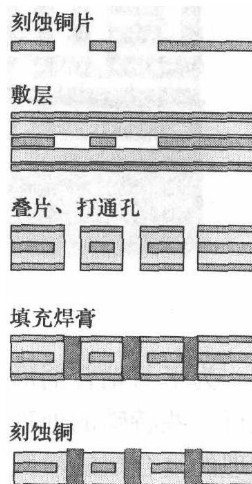


图 11.14　0S/1P 制作的主要步骤

尽管这种特定的复合结构是由 2S/1P 和 0S/1P 交互组成，但是它的组成方式也可以是多种多样的。

用导电胶作连接填充的堆芯与电路复合材料粘贴构成了复合结构。高温高压的环境使复合层中的导电胶固化，并且保证 Z 轴方向的连接。图 11.15 所示为片心接头处直径为 55μm 已填充的孔的光学图像和 SEM 图像。可以看出，导电胶的高度比周围的绝缘材料的高（见图 11.15d)。在制作夹层的过程中，这个高差为两个 2S/1P 片心之间的固定接头提供了方便。复合层结构的横截面如图 11.16 所示。

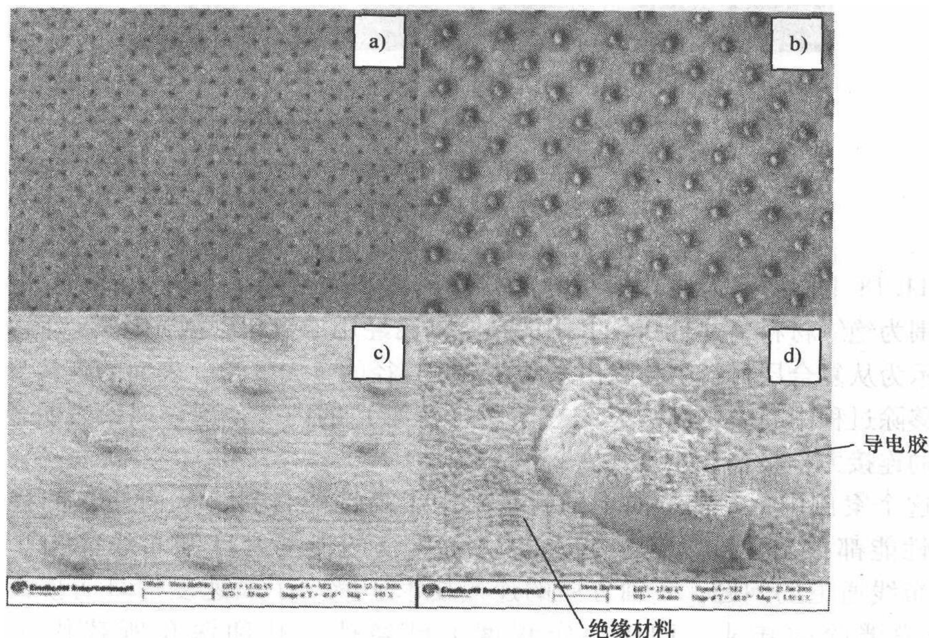


图 11.15　不同导电胶填充的堆心 SEM 图像

a）大面积的光学图像　b）高放大倍数的光学图像　c）相对低放大倍数的 SEM 图像　d）高放大倍数的 SEM 图像

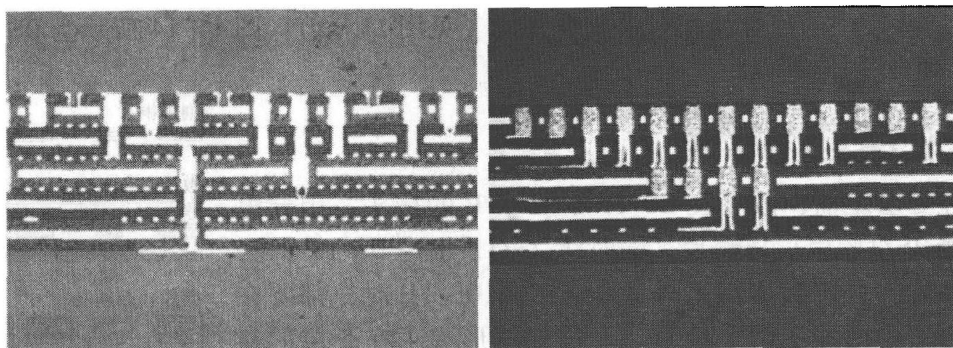
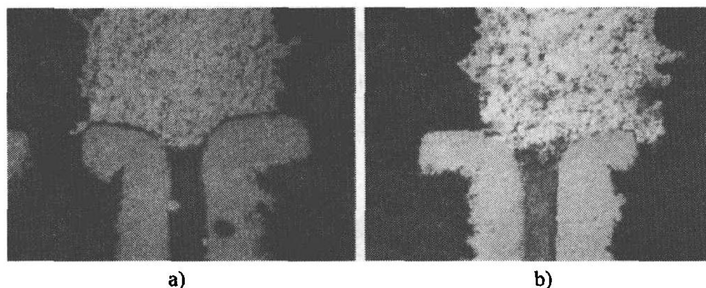


图 11.16 复合层在 Z 轴方向的横截面图

为了与粘合剂形成稳固的接头，2S/1P 表面的金属面和 0S/1P 中的导电胶需要进行一些特殊的处理。图 11.17a 所示为了与导电胶实现稳固连接，金属表面未经处理的复合层的横截面。图 11.17b 给出了经过金属表面处理，经过相似温度循环后的结果。可以看出，图 b 所示的连接是稳固的。



a) b)

图 11.17 金属结合面经过表面处理后和未经过表面处理的连接经温度循环后的截面图
a）未经过表面处理 b）经过表面处理

图 11.18 上图所示为通孔填料的部分横截面 SEM 图像。图中，2S/1P 的电镀孔的周围为绝缘材料，并且 0S/1P 中的粘合剂已经用二氧化碳激光移除。图 11.18 下图所示为从复合层材料中移除出来的 75μm 直径的金属焊盘。表面的连接导电胶柱面在移除过程中断裂。断裂发生在浆料（焊膏）的内部，这一现象表明金属和导电胶的连接力学整合性非常好。

在这个案例中，Z 轴方向上的封装采用了高性能材料，从而使它的稳定性和导电性能都很出色[47,92,93]。它还提供了优良的泄漏密度和布线能力。除了解决了布线通道的问题，Z 轴方向的连接技术还减少了高速度信号的损失。为了较少或消除连接头，PTH 一定程度上已经被盲孔和深孔所替代（见图 11.19）。

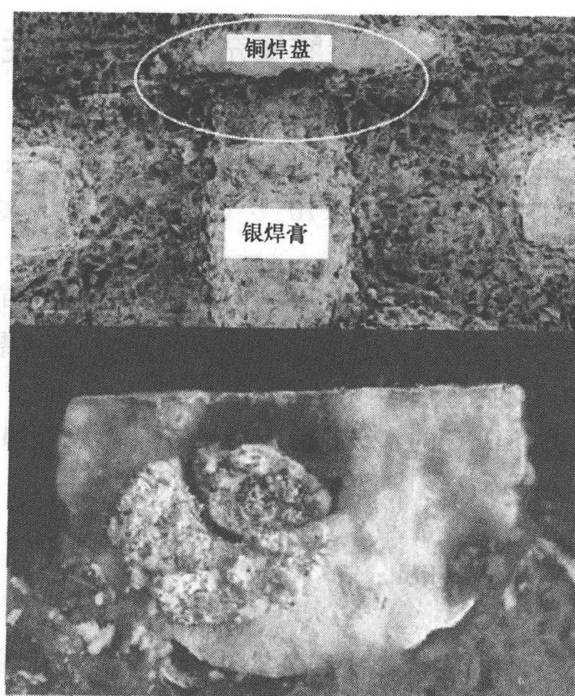


图 11.18　焊膏和焊盘连接的横截面 SEM 图像及断裂后的 SEM 图像（上图为通孔填料中焊膏与焊盘连接的 SEM 图像。用 CO_2 激光去除周围的绝缘部分。下图为去除上图所示的绝缘部分后通孔填料的连接表面和焊膏柱的结构的 SEM 图。可以看出，银仍然留在焊盘表面）

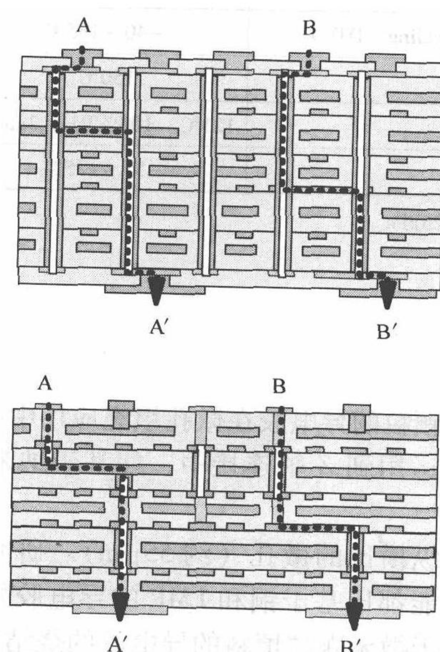


图 11.19　可在任意层终止的通孔

（能在任意层终止的通孔（见下图），提供了额外的布线通道，淘汰了与 PTH 有关的支路（见上图））

11.5.3 在最终封装结构中，导电胶填充微孔的可靠性

较早的复合层板中，混合物的平均CTE为18.3×10^{-6}/℃，与铜的CTE值17×10^{-6}/℃相近。然而，以二氧化硅为填料的PTFE的CTE是25×10^{-6}/℃，以二氧化硅为填料的APPE的CTE甚至达到41×10^{-6}/℃。显而易见，复合层的CTE主要是由混合物中铜的CTE所决定。

测试用的倒装芯片载体引脚为150μm。由于BGA I/O（间距和基板尺寸的大小）和芯片衬片间距的限制，芯片的大小为9.3mm²。封装体的尺寸大小为52.5mm²并有1mm BGA的引脚间距。

组合元件需要服从JEDEC的4级预处理标准，具体条件如下：

-40～60℃热5次循环；

125℃环境下24h；

在30℃、60% RH环境下96h；

3次ZR回流，峰值为225℃。

然后，依照表11.4中的测试方法和条件进行测试。没有观测到任何内部失效，也没有芯片断裂、缺焊分层、BGA球体疲劳、绝缘体断裂或者分层。

表11.4 压力测试条件

测试	条件	持续时间
累积热循环（组装在带加热槽的卡片上）	0～100℃ BLR	3600次循环
大范围热循环（Deep thermal cycling，DTC）	-40～125℃	1000次循环
高温保存	150℃	1000h
高压测试（PCT）	121℃，100%RH，2atm①	96h
湿热冲击	-55～125℃	1000次循环

① 标准大气压，1atm=101.325kPa。

11.6 总结

纳米颗粒和采用纳米颗粒的导电胶在微孔填充应用中有着令人瞩目的优点。很多种类的导电胶都可以被运用到Z轴连接中，如基于纳米或者微米尺寸的铜、银或者LMP的导电胶。

现在已能成功填充高纵横比的微孔（约55μm）。研究显示，基于银填料的导电胶的导电性能和力学性能都比基于铜和LMP的导电胶好。基于纳米颗粒填充剂的导电胶的烧结温度比基于微米颗粒填料的导电胶的烧结温度更低。这样使得前者拥有更好的导电性能。所有的粘合剂在进行1000次DTC测试后仍然保持较强的抗拉强度。导电接头在3次IR回流、1000次DTC测试、PCT和焊料振动测试后还能

保持很好的稳定性。导电胶填充的堆芯是由电路板形成的复合夹层结构。采用高温/高压使夹层中的导电胶熔化从而使电路中 Z 轴方向的连接稳定性能更好。

如果具有特殊的材料、巧妙的设计和制造工艺所必需的条件，并且此封装能满足甚至超过 JEDEC 级别的要求，那么就可以实现高性能的 Z 轴连接封装。优质的封装需要具有合理的片结构的设置、精湛的堆芯处理和选择合适的连接物，这可以用于单片或多片应用中。通过设计不需要电短接线和孔洞的有机封装，可以得到高布线密度和较好的电学性质。若有新方法能够在有机基底中提供 Z 轴方向导电连接，那么半导体封装技术就能跟上半导体市场的需求。

参考文献

1. Atluri VP, Mahajan RV, Patel PR, Mallik D, Tang J, Wakharkar VS, Chrysler GM, Chiu C-P, Choksi GN, Viswanath RS (2003) Critical aspects of high-performance microprocessor packaging. MRS Bulletin, 28(1):21–34.
2. McDermott BJ, Tryzbiak S (1997) The practical application of photo-defined micro-via technology. SMI Proceedings, San Jose, CA, pp. 199–207.
3. Singer AT (1999) Microvia cost modeling. Proceedings from IPC Works, Washington, DC, p. S-14–2.
4. Numakura DK, Dean SE, McKenney DJ, DiPalermo JA (1999) Micro hole generation processes for HDI flex circuit. HDI EXPO'99, Mesa, AZ, pp. 443–450.
5. Reboredo L (1999) Microvias: a challenge for wet processes. IPC Expo 99, Long Beach, CA, p. S12–1.
6. Schmidt W (1999) High performance microvia PWB and MCM applications. IPC Expo 99, Long Beach, CA, p. S17–5.
7. Alcoe D, Blackwell K, Youngs T (2000) Qualification results of hyper-BGA, IBM's high performance flip chip organic BGA chip carrier. Semicon West Conference, San Jose, CA.
8. Illyefalvi-Vitez Z, Ruszinko M, Pinkola J (1998) Recent advancements in MCM-L imaging and via generation by laser direct writing. Proceedings of 48th Electronic Components and Technology Conference, Seattle, WA, pp. 144–150.
9. Moser D (1997) Sights set on small holes? How to get there with lasers. Printed Circuit Fabrication, 20–22.
10. Owen M, Roelants E, Van Puymbroeck J (1997) Laser drilling of blind holes in FR4/glass. Circuit World, 24:45.
11. Schaeffer RD (1998) Laser microvia drilling: recent advances. CircuiTree, 12:38.
12. Young T, Polakovic F (1999) Thermal reliability of laser ablated microvias and standard through-hole technologies. IPC Expo 99, Long Beach, CA, p. S17.
13. Das RN, Lauffer JM, Egitto FD (2006) Electrical conductivity and reliability of nano- and micro-filled conducting adhesives for Z-axis interconnections. Proceedings of 56th Electronic Components and Technology Conference, IEEE, Piscataway, NJ, pp. 112–118.
14. Egitto FD, Krasniak SR, Blackwell KJ, Rosser SG (2005) Z-axis interconnection for enhanced wiring in organic laminate electronic packages. Proceedings of 55th Electronic Components and Technology Conference, IEEE, Piscataway, NJ, pp. 1132–1138.
15. Kang SK, Buchwalter SL, LaBianca NC, Gelorrme J, Purushothaman S, Papathomas K, Poliks M (2001) Development of conductive adhesive materials for via fill applications. IEEE Transactions on Component and Packaging Technologies, 24:431–435.
16. Curcio BE, Egitto FD, Japp RM, Miller TR, Nguyen M-QT, Powell DO (2004) Method and structure for small electrical Z-axis electrical interconnections. US Patent 6,790,305.
17. Egitto FD, Farquhar DS, Markovich VR, Poliks MD, Powell DO (2004) Multilayered inter-

connect structure using liquid crystalline polymer dielectric. US Patent 6,826,830.

18. Gonzalez CG, Wessel RA, Padlewski SA (1999) Epoxy-based aqueous processable photo dielectric dry film and conductive viaplug for PCB build-up and IC packaging. IEEE Transactions on Advanced Packaging, 22(3):385–390.
19. Lasky R (1998) New PCB technologies emerge for high density interconnect. Electronic Packaging of Products, 75.
20. Liu J (1999) Conductive adhesives for electronics packaging. Electrochemical Publications, British Isles, pp. 317–320.
21. Liu J, Rorgren R, Ljungkrona L (1995) High volume electronics manufacturing using conductive adhesives for surface mounting. Journal of Surface Mount Technology, 8:30–41.
22. Murray CT, Rudman RL, Sabade MB, Pocius AV (2003) Conductive adhesives for electronic assemblies. MRS Bulletin, 28:449–454.
23. Inoue M, Suganuma K (2006) Effect of curing conditions on the electrical properties of isotropic conductive adhesives composed of an epoxy-based binder. Soldering & Surface Mount Technology, 18:40–45.
24. Li Y, Wong CP (2006) Recent advances of conductive adhesives as a lead-free alternative in electronic packaging: materials, processing, reliability and applications. Materials Science and Engineering Reports, 51:1–35.
25. Coughlan FM, Lewis HJ (2006)A study of electrically conductive adhesives as a manufacturing solder alternative. Journal of Electronic Materials, 35(5):912–921.
26. Ye L, Lai Z, Liu J, Tholen A (1999) Effect of Ag particle size on electrical conductivity of isotropically conductive adhesives. IEEE Transactions on Electronics Packaging and Manufacturing, 22:299–302.
27. Yasuda K, Kim JM, Rito M, Fujimoto K (2003) Joining mechanism and joint property by polymer adhesive with low melting alloy filler. International Conference on Electronic Packaging, Tokyo, Japan, pp. 149–154.
28. Yasuda K, Kim JM, Yasuda M, Fujimoto K (2003) New process of self-organized interconnection in packaging by conductive adhesive with low melting point filler. International Conference on Solid State Devices and Materials, Tokyo, Japan, pp. 390–391.
29. Yasuda K, Kim JM, Fujimoto K (2003) Adhesive joining process and joint property with low melting point filler. Third International IEEE Conference on Polymer and Adhesives in Microelectronics and Photonics, Montreux, Switzerland, pp. 5–10.
30. Yao Q, Qu J (2002) Interfacial versus cohesive failure on polymer–metal interfaces in electronic packaging—effects of interface roughness. ASME Jouranl of Electronic Packagaging, 124:127–134.
31. Bueche F (1972) Electrical resistivity of conducting particles in an insulating matrix. Journal of Applied Physics, 43:4837–4838.
32. Springet BE (1973) Conductivity of system of metallic particles dispersed in an insulating medium. Journal of Applied Physics, 44:2925–2926.
33. Nicodemo L, Nicolais L, Romeo G (1978) Temperature effect on electrical resistivity of metal polymer composites. Polymer Engineering and Science, 18:293–298.
34. Bhattacharya SK, Chaklader ACD (1982) Review on metal-filled plastics and electrical conductivity. Polymer–Plastics Technology and Engineering, 19:21–51.
35. Lyons AM (1991) Electrical conductivities and effect of particle composition and size distribution. Polymer Engineering and Science, 31:445–450.
36. Lee BL (1992) Electrically conductive polymer composites and blends. Polymer Engineering and Science, 32:36–42.
37. Guerrero C, Aleman C, Garza R (1997) Conductive polymer composites. Journal of Polymer Engineering, 17:95–110.
38. Weber M, Kamal MR (1996) Estimation of the volume resistivity of electrically conductive composites. Polymer Composites, 18:711–725.
39. Bachtold A (2001) Logic circuits with carbon nanotube transistors. Science, 294:1317.
40. Duesberg GS (2003) Growth of isolated carbon nanotubes with lithographically defined diameter and location. Nano Letters, 3:257.
41. Ramanathan K, Bangar MA, Yun MH, Chen WF, Mulchandani A, Myung NV (2004)

Individually addressable conducting polymer nanowires array. Nano Letters, 4:1237–1239.
42. Chung HJ, Jung HH, Cho YS, Lee S, Ha JH, Choi JH, Kuk Y (2005) Cobalt-polypyrrole-cobalt nanowire field-effect transistors. Applied Physics Letters, 86:213113.
43. Zhang Y, Gu C (2006) Optical trapping and light-induced agglomeration of gold nanoparticle aggregates. Physical Review B, 73:165405.
44. Tseng RJ, Ouyang J, Chu CW (2006) Nanoparticle-induced negative differential resistance and memory effect in polymer bistable light-emitting device. Applied Physics Letters, 88:123506.
45. Hu MS, Chen HL, Shen CH (2006) Photosensitive gold-nanoparticle-embedded dielectric nanowires. Nature Materials, 5:102–106.
46. ShenharR, Norsten TB, Rotello VM (2005) Polymer-mediated nanoparticle assembly: structural control and applications. Advanced Materials, 17:657–669.
47. Chou YI, Chen CM, Liu WC (2005) A new Pd-InP Schottky hydrogen sensor fabricated by electrophoretic deposition with Pd nanoparticles. IEEE Electron Device Letters, 26:62–65.
48. Tondelier D, Lmimouni K, Vuillaume D (2004) Metal/organic/metal bistable memory devices. Applied Physics Letters, 85:5763–5765.
49. Wu JH, Ma LP, Yang Y (2004) Single-band Hubbard model for the transport properties in bistable organic/metal nanoparticle/organic devices. Physical Review B, 69:115321.
50. Quidant R, Girard C, Weeber JT (2004) Tailoring the transmittance of integrated optical waveguides with short metallic nanoparticle chains. Physical Review B, 69:085407.
51. Hutter E, Cha S, Liu JF (2001) Role of substrate metal in gold nanoparticle enhanced surface plasmon resonance imaging. Journal of Physical Chemistry B, 105:8–12.
52. Whitesides GM, Mathias JP, Setu CT (1991) Science, 254:1312.
53. Das RN (2005) Preparation of free-standing PZT and gold nanoparticles. Materials Research Society Symposium Proceedings, 879:Z10.19.
54. Siegel RW (1991) Cluster-assembled nanophase materials. Annual Review of Materials Science, 21:559–578.
55. Siegel RW (1990) Nanophase materials assembled from atomic clusters. MRS Bulletin, 15:60–67.
56. Blanchet GB, Loo Y-L, Rogers JA, Gao F, FincherCR (2003) Large area, high resolution, dry printing of conducting polymers. Applied Physics Letters, 82:463–465.
57. Lui CJ, Oshima K, Shimomura M, Miyauchi S (2005) All polymer PTC devices: temperature-conductivity characteristics of polyisothianaphthene and poly(3-hexylthiophene) blends. Journal of Applied Polymer Science, 97:1848–1854.
58. Ramesh S, Huang C, Liang S, Giannelis EP (1999) Integral thin film capacitors: interfacial control and implications for their fabrication and performance. Proceedings of 49th Electronic Components and Technolnogy Conference (ECTC'99), San Diego, CA, pp. 99–104.
59. Banhegyi G (1986) Comparison of electrical mixture rules for composites. Colloid and Polymer Science, 26:1030–1050.
60. Lestriez B, Maazouz A, Gerard JF, Sautereau H, Boiteux G, Seytre G, Kranbuehl DE (1998) Is the Maxwell–Sillars–Wagner model reliable for describing the dielectric properties of a core-shell particleepoxy system? Polymer, 39:6733–6742.
61. Lee HH, Chou K-S, Huang K-C (2005) Inkjet printing of nanosized silver colloids. Nanotechnology, 16:2436–2441.
62. Fuller S, Wilhelm EJ, Jacobson JM (2002) Ink-jet printed nanoparticle microelectromechanical systems. Journal of Microelectromechical Systems, 11:54–60.
63. Bieri NR, Chung J, Haferl SE, Poulikakos D, Grigoropoulos CP (2003) Microstructuring by printing and laser curing of nanoparticle solutions. Applied Physics Letters, 82:3529–3531.
64. Chung J, Ko S, Bieri NR, Grigoropoulos CP, Poulikakos D (2004) Microconductors by combining laser curing and printing of gold nanoparticle inks. Applied Physics Letters, 84:801.
65. Bieri NR, Chung J, Poulikakos D, Grigoropoulos CP (2004) Manufacturing of nanoscale thickness gold lines by laser curing of a discretely deposited nanoparticle suspension. Superlattices and Microstructures, 35:437.
66. Szczech JB, Megaridis CM, Zhang J, Gamota DR (2004) Ink jet processing of metallic nanoparticle suspensions for electronic circuitry fabrication. Microscale Thermophysical Engineering, 8:327–339.
67. Szczech JB, Megaridis CM, Gamota DR, Zhang J (2002) Fine-line conductor manufacturing using

advanced drop-on-demand PZT printing technology. IEEE Transactions on Electronic Packaginging and Manufacturing, 25:26–33.
68. Haiping W, Xijun W, Lui J, Zhang G, Wang Y, Zeng Y, Jing J (2006) Development of a novel isotropic conductive adhesive filled with silver nanowires. Journal of Composite Materials, 40:1961–1969.
69. Zhao Y, Tong T, Delzeit L, Kashani A, Meyyappan M, Majumdar A (2006) Interfacial energy and strength of multiwalled-carbon-nanotube-based dry adhesive. Journal of Vacuum Science & Technology B, 24:331.
70. Vigolo B, Coulon C, Maugey M, (2005) An experimental approach to the percolation of sticky nanotubes. Science, 309(5736):920–923.
71. Cheng WT, Chin YW, Lin CW (2005) Formulation and characterization of UV-light curable electrically conducting pastes. Journal of Adhesion Science and Technology, 19:511–523.
72. Goh CF, Yu H, Yong SS, Mhaisalkar SG, Boey FY, Teo PS (2006) The effect of annealing on the morphologies and conductivities of sub-micrometer sized nickel particles used for electrically conductive adhesive. Thin Solid Films, 504(1–2):416–420.
73. Iwasa Y (1997) Conductive adhesive for surface mount devices. Electronic Packagaging and Production, 11:93.
74. Jeong WJ, Nishikawa H, Itou D, Takemoto T (2005) Electrical characteristics of a new class of conductive adhesive. Materials Transactions, 46(10):2276–2281.
75. Lee HH, Chou KS, Shih ZW (2005) Effect of nano-sized silver particles on the resistivity of polymeric conductive adhesives. International Journal of Adhesion and Adhesives, 25(5):437–441.
76. Chiang H-W, Chung C-L, Chen L-C, Li Y, Wang CP, Fu S-L (2005) Processing and shape effects on silver paste electrically conductive adhesives (ECAs). Journal of Adhesion Science and Technology, 19:565–578.
77. Huang WS, Khandros I, Saraf R, Shi L (1991) Solder/polymer composite paste and method. US Patent 5,062,896.
78. Gallagher C, Matijasevic G, Capote M (1995) Transient liquid phase sintering conductive adhesives. Proceedings of Surface Mount Techolnology International Conference, San Jose, CA, p. 568.
79. Gallagher C, Matijasevic G, Maguire JF (1997) Transient liquid phase sintering conductive adhesives as solder replacements. Proceedings of 47th Electronic Components and Technology Conference, San Jose, CA, p. 554.
80. Jiang HJ, Moon KS, Lu JX, Wong CP (2005) Conductivity enhancement of nano silver-filled conductive adhesives by particle surface functionalization. Journal of Electronic Materials, 34(11):1432–1439.
81. Jeong WJ, Nishikawa H, Gotoh H, Takemoto T (2005) Effect of solvent evaporation and shrink on conductivity of conductive adhesive. Materials Transactions, 46:704–708.
82. Li Y, Moon K, Li H, Wong CP (2004) Conductivity improvement of isotropic conductive adhesives with short-chain dicarboxylic acids, Las Vegas, NV, pp. 1959–1964.
83. Li Y, Whitman A, Moon K, Wong CP (2005) High performance electrically conductive (ECAs) modified with novel aldehydes, Lake Buena Vista, FL, pp. 1648–1652.
84. Gent AN, Hamed GR, Kroschwitz JI, Mark HF, Bikales NM, Overberger CJ, Menges G (Eds.) (1985) Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 1. Wiley, New York.
85. Morris JE, Probsthain S (2000) Investigations of Plasma Cleaning on the Reliability of Electrically Conductive Adhesives, Espoo, Finland, pp. 41–45.
86. Liong S, Wong CP, Burgoyne WF (2005) IEEE Transactions on Components Packagaging and Technology, 28(2):327–336.
87. Ramesh S, Shutzberg BA, Haung C, Gao J, Giannelis EP (2003) Dielectric nanocomposites for integral thin film capacitors: materials design, fabrication, and integration issues. IEEE Transactions on Advanced Packaging, 26(1):17–24.
88. Venables JD (1984) Adhesion and durability of metal-polymer bonds. Journal of Materials Science, 19:2431–2453.
89. Davis GD, Venables JD (1983) Surface and interfacial analysis. In: Kinloch AJ (ed.), Durability of Structural Adhesives. Applied Science, Essex, UK, p. 43.
90. Nagai A, Takemura K, Isaka K, Watanabe O, Kojima K, Matsuda I, Watanabe K (1998)

Anisotropic conductive adhesive films for flip-chip interconnection onto organic substrates. Proceedings of the Second IEMT/IMC Symposium, Tokyo, Japan, pp. 353–357.
91. Watanabe I, Fujinawa T, Arifuku M, Fujii M, Gotoh Y (2004) Recent advances of interconnection technologies using anisotropic conductive films in flat panel applications: Processes, Properties and Interfaces, Atlanta, GA, pp. 11–16.
92. McBride R, Rosser SG, Nowak RP (2003) Modeling and simulation of 12.5 Gb/s on a hyper-BGA Package. IEEE/CPMT/SEMI International Electronics Manufacturing Technology Symposium, San Jose, CA, pp. 1–5.
93. Budell T, Audet J, Kent D, Libous J, O'Connor D, Rosser SG, Tremble E (2001) Comparison of multilayer organic and ceramic package simultaneous switching noise measurements using a 0.16 μm CMOS test chip. Proceedings of 50th Electronic Components and Technology Conference, Las Vegas, Nevada, pp. 1087–1094.

第 12 章　导电微结构材料与技术

Jan Felba，Helmut Schäfer

12.1　用于微电子的导电纳米颗粒

现在，小型化电子产品的封装是以导电微结构和连接为基础的，且这些连接在几十微米的尺寸范围内。在使用特殊的技术和材料后，可以实现微型线条、图案或点阵的结构。自 20 世纪 80 年代后期，数码喷墨技术已经被广泛地应用于电子工业对新制造工艺的开发中。由于与传统工艺相比，该技术加工精度更高，故其备受青睐。

喷墨技术需要一种特殊的液体，通常称为油墨。它应至少满足以下三个条件：非常低的粘度；可以被视为真溶剂（True Solvent），能在高加速度条件下不产生成分分离现象；能够形成导电结构。如果要将某种悬浮液作为印制液使用，则它需要加入导电颗粒来满足导电要求。同时，若要形成真溶剂，则要求加入的颗粒的尺寸尽可能小，不能超过几十纳米。典型的用于印制导电微结构的油墨是基于纳米级贵金属的。这是因为贵金属在大气环境中具有化学惰性和良好的导电性——尽管也用到纳米金颗粒，但通常使用的是纳米银颗粒。

生产纳米银颗粒的方法有很多，大致可分为等离子体金属消耗法、化学反应法、电化学反应法、热分解法、气相凝结法等。最终得到的纳米颗粒必须有保护措施来避免凝聚。正因为如此，当使用纳米颗粒作为印制油墨的填充物时，只有那些能生产分离的单个颗粒的方法适合于纳米颗粒的生产。

在之前提到的方法和参考文献中描述过的方法中，只有少数值得考虑，因为这少数的方法实际上便是应用在纳米金属的制造/生产中的。其中之一是气体蒸发法。该方法具有一些优点，如不受污染、窄的粒度分布和广泛的金属选择范围。金颗粒的尺寸分布在 4.2 ~7.0nm 之间，其中 5nm 的颗粒数量最多[1]。银颗粒的尺寸分布与金颗粒相似，大约分布在 7nm 左右[2]。这些颗粒通常要受到分散剂的稳定和保护。室温下的稳定分散使得这些颗粒总是表现出液体的性质。由于每个纳米颗粒上都覆盖着分散剂，以至于即使是高金属含量的悬浮液，其在室温下也没有表现出任何凝聚现象。

在无氧氛围中通过热分解银的脂肪酸盐可以释放出金属银，该方法是一种已知的获得原子级别银粉颗粒的方法。为了获得高度分散的金属粉（几个纳米大小），

在生产过程中，有必要采用减缓颗粒凝结的措施，比如采用脂肪酸保护涂层。这一公认的方法已经应用于获取有过量酸覆盖的银脂肪酸盐的技术当中，其中的过量酸可以在深度加热过程中减缓凝结释放银的速度。在对银盐/脂肪酸的热分解研究中发现，使用不同的执行工艺方法，得到不溶于非极性溶剂的分解终产物便具有不同的体积分数含量。这些产物可能包含比如尺寸过大的颗粒或不会完全分解的银的脂肪酸盐。

关于纳米银颗粒制造的实验和分析得出了关于分解条件测定的结论[3]。最终结论显示，反应条件对获得平均尺寸在 6nm 左右的终产物有主要影响[3,4]。在定常反应参数下，可以获得高均匀度和高纯度的产品，这样的产品便是标准结果。

使用激光来消融金属目标，也可以获得金属颗粒。该技术曾经应用在纳米银的生产中[5]。把洁净的银目标放置在装满乙醇、去离子水或丙酮的玻璃容器底部。其中，容器中的试剂起环境溶液的作用。这些液体及其所属类型在实施该技术的过程中发挥着非常重要的作用。高极性分子提供了很强的双电层环境，可以防止金属离子的增长、聚集和沉淀。因此，改变液体环境的性质是控制银胶颗粒大小分布和稳定性的一种简单灵活的方法。使用 Nd：YAG 激光脉冲进行实验，得到的结果表明，纳米银颗粒在丙酮溶液中具有平均直径为 5nm 的窄粒度分布。而在去离子水中，可以观察到平均直径为 13nm 稍差一点的窄粒度分布。

除了传统的纳米金属生产方法外，近年来又发展了许多新方法。第一类方法是基于还原剂来还原银盐，如在水溶液中用氢硼化物还原，或在超临界的二氧化碳氛围中使用含有含氟表面活性剂的二甲胺硼烷还原含银的乙酰丙酮化物，或用含氨的碱金属还原银的碘化物。此外，还可以使用不同的电化学法、微波照射和超声化学合成等方法生产纳米银。最近还发表了一些新的方法（例如，在硝酸钠的乙醇溶液中进行银极化，并使用循环伏安法和计时安培分析法进行检测[6]）。这些方法可能在效率、成本、环保等方面有所不同，但它们的目的都是要获得用于注射技术的纯纳米金属。表 12.1 列出了一些实验结果。值得注意的是，生产者通常只提供颗粒的尺寸信息。因此颗粒的形状或结构的信息会不足。不过，这些信息是可以进行探测的。比如，通过 X 射线衍射成像检测到，在由羧酸银受控热分解获得的纳米银中，核心金属具有面心立方（Face-Centered-Cubic，FCC）的结构[7]。

表 12.1　印制油墨的规格

金　属	制造方法	纳米颗粒平均尺寸/nm	纳米颗粒尺寸分布范围/nm	承载介质	参考文献
Ag	激光烧蚀	5	3～10	丙酮	[5]
Ag	激光烧蚀	13	6～27	水	[5]
Ag	激光烧蚀	22	10～50	乙醇	[5]
Au	气化	5	3～7		[1]

（续）

金　属	制造方法	纳米颗粒平均尺寸/nm	纳米颗粒尺寸分布范围/nm	承载介质	参考文献
Ag	电化学合成	20		乙醇	[6]
Ag	气化	7			[2]
Ag	热分解	6	4～10		[3，4]
Ag	多次热分解	8.8	6～22		[7]
Ag（86%）-Pd合金		6.5			[7]

12.2 印制技术中使用的纳米材料

在许多文献中，分配器与基板之间没有直接接触的纳米流体分配技术被称为“喷墨打印”。正因为如此，流体通常被描述成油墨，但事实上，它们是粘度不超过几十毫帕·秒（mPa·s）的均匀悬浮液，且悬浮液中含有金属纳米颗粒。虽然这样的油墨粘度低，一些生产厂商（例如日本播磨（Harima或音译为哈利玛）化成株式会社）也把他们的产品命名为纳米胶。只有当含这些纳米金属颗粒的材料用于丝网印制时，命名才是合理的。丝网印制技术也可以用于制造分辨率为30μm的细间距模板[7]。如果某种纳米流体用于喷墨打印，那么“油墨”这个词在本章中使用与其原来的定义不同。

如前所述，含有纳米金属的低粘度油墨应该表现为真正的溶剂，并且在室温下它能在几周之内都保持性质稳定，而不出现沉淀。除了纳米金属和溶剂两个基本组成部分之外，“油墨”还含有许多制造商通常不会透露的添加剂。因此，表12.2列出的油墨特性只包含基本信息。

对于用户来说，油墨的具体参数很重要：粘度、表面张力、印制结构的电阻率和烧结条件。前两项特性决定了印制特征尺寸和液滴稳定性，也能影响印制结构的间距，而后两项特性确定了印制结构的电学性质。

粘度是用来衡量流体在剪切力作用下抵抗变形的能力。它通常被视为稠度或流动阻力。粘度描述了流体内部的流动阻力，并可以考虑用来衡量流体的摩擦力。动力粘度的国际标准物理单位是Pa·s（帕斯卡秒，简称帕秒）。粘度μ随着温度的升高呈指数下降，有

$$\mu(T)=\mu_0\exp(-bT) \quad (12.1)$$

式中，T为温度；μ_0和b为系数。

表面张力是一种使液体表面层表现如弹性薄板的效应，其被定义在表面层内部。表面张力是由液体分子之间的作用力产生的吸引所引起的。在大体积液体中，每个分子在各个方向受到相同的相邻分子拉力，因而净力为零。表面张力的单位是

表 12.2　用于印制的油墨的规格

名称	NPS-J	NPS-J-HTB	NPFS	NPG-J	AX NJP-6F	AG-IJ-G-100-S1	Metalon JS-011		DGP-45-LT	DGP-45-HT/DGP-45-HTG	DGH-55-LT	DGP-55-HT/DGP-5-HTG	DGH-(T)-50LT 25℃
金属	Ag	Ag	Ag	Au	Ag	Ag	Ag		Ag	Ag	Ag	Ag	Au
微粒尺寸/nm	3~7	3~7	1~10	3~7	4~8		D_{50}200, D_{95}400		5~11	5~11	5~11	5~11	
金属占比(wt%)	57~62	53~58	30	46~52	40~60	20	20		45	45	>50	>50	50
颜色	深蓝				深红	深棕			深棕	深棕	深棕	深棕	
稀释剂	十四烷	十四烷	甲苯	AF①			水		极性溶剂	极性溶剂	无极性羟溶剂	无极性羟溶剂	
运动粘度/(mPa·s)	5~10	8~13	1~2	5~10	4.4~15.5②	14							3
密度③/(g/cm³)	1.6~2.0	1.5~1.8		1.5~1.8	1.3~1.6	1.24	1.4						
表面张力/(mN/m)					28.5~32.5	31							
烧结条件	230℃, 60min	350~500℃, 30~50min	300℃, 15min	250℃, 60min	250℃, 60min	100~350℃, 1~	100℃	XENON 闪光灯 300μs	150~300℃, 30min	150~300℃, 30min	150~300℃, 30min	150~300℃, 30min	250℃, 60min
印制结构的电阻率/($10^{-6}\Omega\cdot cm$)	3	3	35	7	10~30	4~32	26	9	3.3~15	3.3~15	2.3~2.600	2.3~2.600	
参考文献	[1]	[2]日本 Harima 公司	[8]	[1]	[9]波兰 Amepox 公司	[10]美国 Cabot 公司	[11]美国 Nova Centrix 公司		[12]韩国 ANP 公司	[12]ANP	[12]ANP	[12]ANP	[12]ANP

① 多种石油羟基混合物。
② 美国 Brookfield 公司 LVDVII + CP 型粘度计,100r/min,20℃。
③ 烧结后。

牛顿/米（N/m）。

通过实验得知，在表面张力在几十 mN/m 的范围内时，油墨的粘度不应超过几十 mPa·s。

印制结构的电阻率 ρ 通常用 $\Omega \cdot cm$ 作为单位，可以用如下简单公式计算：

$$\rho = \frac{Rdh}{l} \tag{12.2}$$

式中，R 为电阻；d、h 和 l 分别为线条的宽度、厚度和长度。电阻通常用四点探针测量，d、l 用光学显微镜测量。通常，印制结构非常薄（小于 1μm）而且可能不稳定。因此，h 的测量精度可能成为估算电阻时大误差的来源。出于此原因，并受到现在测量技术水平的限制，就没有绝对电阻率的要求。然而，线路期望的电阻率应小于 $10^{-4}\Omega \cdot cm$。

通过热加工可以获得低电阻率的材料。加工过程需要既保证温度尽可能低，又要保证操作时间尽可能短。然而，现在所使用的油墨需要在高于 200℃ 的温度下加热几十分钟（见表 12.1）。因此，在成功的加热过程中，时间和温度是需要具有一定关系的。但是，在低于一定的阈值温度时，即使加热时间再长也不能获得低电阻率的材料（见图 12.1）。

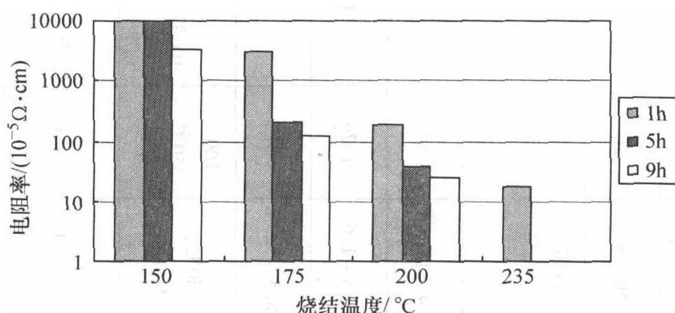


图 12.1　在 150℃、175℃、200℃和 235℃进行 1h、5h 和 9h 烧结后印制结构的电阻率（对于这些机构，在 250℃进行 1h 的烧结后印制结构的电阻率为 $3 \times 10^{-5}\Omega \cdot cm$）[4]

据报道[13]，生产纳米银油墨有三大关键步骤。在第一步，有机成分，如分散剂、稀释剂和粘结剂，与纳米银颗粒混合后充分溶于过量的有机溶剂中（如乙醇或丙酮），由此来完成银颗粒的彻底扩散。这一步的关键是选择具有低烧尽温度的有机成分，这样就可以实现低温烧结。第二步，再使用机械搅拌和超声波振动方法使纳米银颗粒分散。第三步，使溶剂最终完全蒸发，得到粘性的纳米银胶体。胶体的粘度可通过改变各有机成分的含量来调节。

喷墨技术也可以使用不含颗粒的导电油墨。比如一种由硝酸银和添加剂组成的新型水溶液，其对玻璃和聚合物有很强的粘附性，且在固化后电阻率仅为块状银的 2.9 倍[14]。在 440～500℃时，硝酸银分解成银。银的辛基十二醇新癸酸酯在甲苯溶液中于 175℃ 开始分解，250℃ 时完全分解。该方法得到的微量银要进一步在

580℃退火[14]。利用这种油墨的退火过程，便可以得到固化的微量银，其电阻率非常接近块银，仅是它的 1.6～2.0 倍。此外，该微量银还具有很好的抗磨损和抗断裂的能力。

不仅是银，金的微观结构也可以通过油墨分解的方法得到。含有 31wt% 巯基丙酰甘氨酸（mercaptoproprionylglycine）金且粘度为 7.5mPa·s 的油墨，可以作为喷墨打印液。在 500℃左右的温度下，这种油墨在空气中燃烧可以得到金的火焰图像。印制线路的宽度和厚度分别估计为 190μm 和 1.4μm。其最低电阻率约是块状纯金的 10 倍[15]。

若纳米银油墨想在消费电子产品的应用有所突破，则需要一种只需低温便可进行热/化学处理工艺的配剂，这也是获得相对高的电导率所必需的。而含有 30wt%～50wt% 银的羧酸银油墨能满足上述要求[16]。该化合物可以通过纯化并以粉末的形式获得。这些粉末容易溶解于一些典型溶剂（如聚氯乙烯吡咯烷）或蒸馏水而形成油墨。该油墨的分解温度可有效地控制在 110～170℃之间。并且在 160℃下经过 30min 的固化（在玻璃基板上）后具有很好的电阻率，为 $9.0\times10^{-5}\Omega\cdot cm$。

当前的很多油墨不具有粘附性。但在微电子封装中，尤其在倒装芯片技术中，油墨最好具有粘附性。对开发同时具有粘附性和导电性的材料，业界已做了大量研究[17]。当前条件下，油墨是由平均大小为 4.2μm 的微银颗粒渗透形成的，其中微银颗粒的填充量占 70wt%。丙烯酸酯甲基丙烯酸环氧胶（acrylate-Methacrylate-expoxy）粘结剂具有剪切变稀的性质。因此在剪切率低于 1/s 时，其粘度高于 1Pa·s。这样的性质使沉淀更加稳定。在印制过程中，剪切率会非常高，估计剪切率约为 10 000/s。当剪切率为 2 500/s 时，喷墨技术所用的油墨的粘度为 30mPa·s。印制后便可以得到 130μm 的液滴（见图 12.18）。液体固化后，测得印制结构的电阻率为 $6\times10^{-4}\Omega\cdot cm$。

通过喷印系统的喷嘴喷射熔融的金属滴也是获得金的微结构的一种方法。该喷印系统的驱动机理与微型喷墨打印相似。实验[18]中便使用过一种熔点只有 47℃的合金（Bi-Pb-Sn-Cd-In 合金）。然而因为粘着在底板上的半球形金属点的直径约为 400μm，则这种技术不能包含在纳米技术中。

值得注意的是，在实际使用的胶体中添加纳米银颗粒（3～5μm）确实能显著提高其导电和导热性能。据报道[19]，含有微米银颗粒和直径为 3～7nm 的纳米银颗粒的混合胶在经过低于 200℃ 的热处理后，表现出了很低的电阻率，约为 $6\times10^{-6}\Omega\cdot cm$。据称，这种胶体的导热系数相对于传统银膏增加了 2.5 倍。

12.3 喷墨印制原理和设备

一般来说，对导电微结构和微小级别复杂配置的连接制造是具有一定要求的。其分散节点的直径应在小于 1μm 到不高于 200μm 的范围内，具体的大小取决于其

具体的应用。较大直径值对应的节点体积小于 1nl[20]，而较小的只有几 pl。体积为 2pl 的球形液滴的直径为 16μm[21]。

微型涂布系统已经闻名多年，它的功能是用来涂抹液体和粘合剂。印制的方法主要取决于所用印制介质的粘度。从高粘度到中等粘度，应用系统可以大致分为具有机械位移的系统（旋转螺杆、活塞、蠕动零件等）和压缩空气位移的系统[20]。这些设备主要用于印制较大尺寸的节点，大小约为几十微米。致力于涂胶印制的蠕动微分散系统可在基板上形成[20]直径为 190μm、高度为 30～40μm 的可复制节点。用于底部填充胶材料注射的空气压头能生产出直径为 225μm，体积为 3.5nl 的 SMD 粘结剂节点[22]。

对于低粘度印制液，主要采用的是喷墨技术。液滴的参数主要取决于液滴发生器（也称作微型分配器）。喷墨技术中有许多控制喷射液剂量的基本方法。其中最简单的方法可能是阀沉积技术。液体从压力贮存容器中压入到分配头中，该分配头由微阀和喷嘴组成。然后打开阀门，液体通过喷嘴加速形成清晰可辨的喷射流。集成微阀用来控制喷射的开始和停止（见图 12.2a）。特殊形状的喷嘴能产生层流形式的射流，此射流能在破碎成液滴之前的很大距离内保持稳定。并且，在这种喷射系统中，体积小至 200nl 的液体都可以实现分配[23]。如果液体的粘度不大于 50mPa·s，该系统的最大喷射速度便为 2ml/s。

如今的一种更受欢迎的喷射系统使用的却是压电制动器。压电制动器包围着一条玻璃毛细管。毛细管的底部会形成直径大约几十微米的喷嘴。压电制动器通过电压脉冲来产生成压力波，这样的压力波会通过玻璃传导给液体。喷嘴区域的压力波会将液体（见图 12.2b）加速到 10^5g[24]。在小液柱离开喷嘴后，其会分散形成能在空气中自由运动的液滴（见图 12.3）。依据喷嘴的尺寸大小（30～100μm），体积为 25～500pl 的液体（相应液滴的直径为 35～100μm）可以被加速成最大生成率为 2 000/s、最大吞吐率为 1μl/s 的液滴。在未加热系统中，只要液体的粘度在 1～100mPa·s 范围之内，上述印制效率便可以达到[23]。当贮液箱和印制头被加热时，该系统也可以用高粘度的油墨印制，只不过印制速率会随着温度的升高而降低（见图 12.1）。

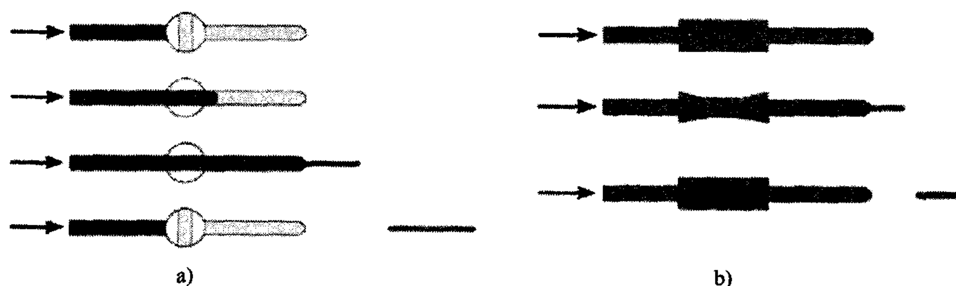


图 12.2 油墨沉积的方法[23]（感谢德国微液滴技术有限公司（Microdrop Technologies GmbH））
a）阀门技术 b）压电驱动系统

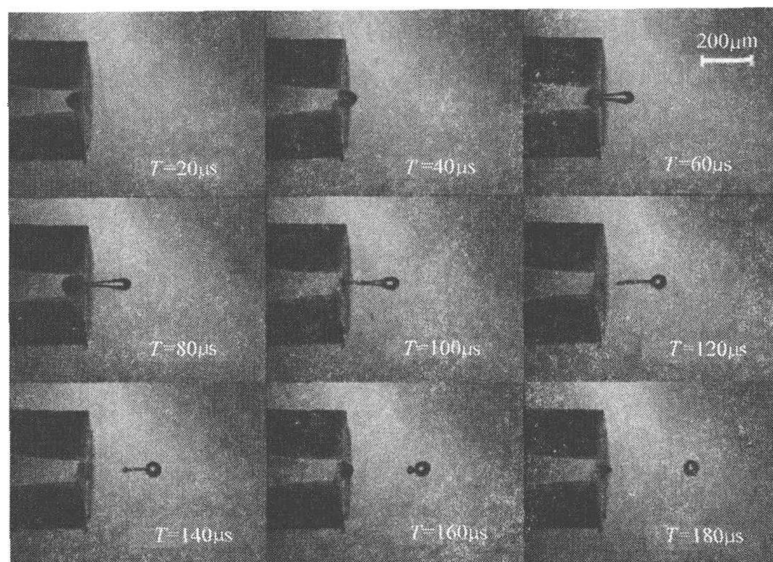


图 12.3　使用压电制动器的喷墨技术中液滴形成的步骤[23]
（感谢德国微液滴技术有限公司（Microdrop Technologies GmbH））

由数值计算分析和实验观察可得，液滴的形成很大程度上取决于压电制动器的电脉冲的形状。据称，参考文献［25］中有两种方法可以获得更小的喷射墨滴：一是降低工作电压；二是改变结束奇异脉冲的放电时间，也就是压值从最大变到零的时间。

表面张力在液滴的形成中起着重要的作用。体积越小，维持小液滴聚集的力就越大。当液体在液滴发生器喷嘴内部和外部获得加速时，上述现象更加复杂。对喷射印制过程中液滴形成进行的三维仿真表明，弯液面的形成及其形状是压力和表面张力共同作用的结果，这显著影响了液滴的生成过程[26]。

在下面的实例中，对常用的液滴发生器进行了介绍。它由一个开有 60μm 小圆孔的玻璃毛细管构成，且毛细管包围着一层径向极化压电陶瓷晶体。该发生器也可作为制造细线导管的系统[8]。这种发生器喷出的液滴的直径为 50 ~ 70μm、速度为 1 ~ 3/ms。

液滴的体积受到发生器的工作状况和液体物性的影响。发生器的工作状况是由喷嘴的直径和驱动参数（如电压、脉冲长度和加热分配器情况下的温度）决定的。增加压电传动器的脉冲电压能使液滴的速度增加，也意味着系统动能的增加，从而导致更大的液滴体积。这种依赖关系几乎是线性的，脉冲电压从 60V 变为 120V，液滴的速度便增大超过 3.3 倍[24]。

已在实验室和工业界使用的喷墨技术有两种：按需喷墨（Drop-On-Demond，DOD）和连续喷墨（Continuous Ink-Jet，CIJ）[27]。这两种技术的原理如图 12.4 和图 12.5 所示。在 DOD 系统中，每一滴液滴都是通过孔口（印制头的喷嘴）在特

定时间喷出的。由于基板向与液滴源相反的方向移动，因此改变基板移动速度和方向的组合，以及改变喷射和间断的频率，使得我们可以获得所要求的印制图案形状。

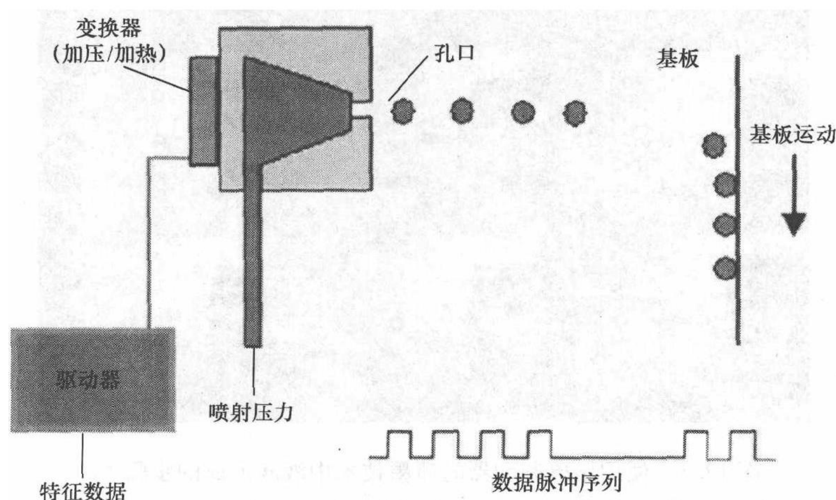


图 12.4　按需喷墨印制技术（单个液滴通过喷孔在特定时间喷出）[14]（经授权使用）

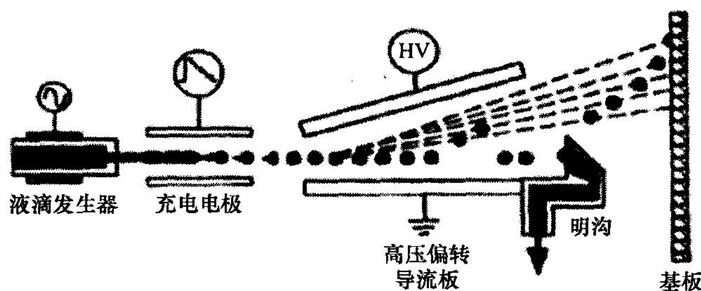


图 12.5　连续喷墨印制技术（液滴发生器连续工作，印制模板依赖偏转系统）[14]（经授权使用）

在 CIJ 系统中，对液体的加压是由压电元件完成的，最后得到的是分离的液滴。通过在压电元件上施加高频率（20～80 000Hz），便可在液体区域内产生毛细波，进而使液体流形成大小、间隔均匀的，连续一致的液滴。它与 DOD 系统相比的主要区别在于，液滴在通过印制头一部分的电极通道时，是有选择性的带电的。这些带电液滴可以在高压偏转导流板的作用下偏转到基板上，从而形成各种图案。偏转器不工作正如液滴发生器关闭一样。不带电液滴可以由排水部件（明沟）收集，并重新在系统中循环，而不会对基板有任何作用。

$M^3D^{®}$（Maskless Mesoscale Material Deposition，无掩膜中尺度材料沉积）技术是另一种连续印制技术[28]。原材料（粘度为 1～1000 mP・s 的液体或悬浮液）在

雾化发生器中形成薄雾。通入环状的保护气流，上述步骤产生的气溶胶流便可以被压缩到尽可能小于 1/10 的喷嘴（典型的是 100μm）的大小，如图 12.6 所示。再加上发生器与基板的距离较大（>5mm），这项技术可以把液体沉积和纳米材料运用到非平面基板上，也可以应用到甚至更大高宽比的结构上。沉积后材料还要进行后处理，如用可以提高导电或导热性能及对基板的粘附性等最终性能的激光处理。印制层的厚度可以在 10nm 到几微米，线宽范围为 5～150μm。

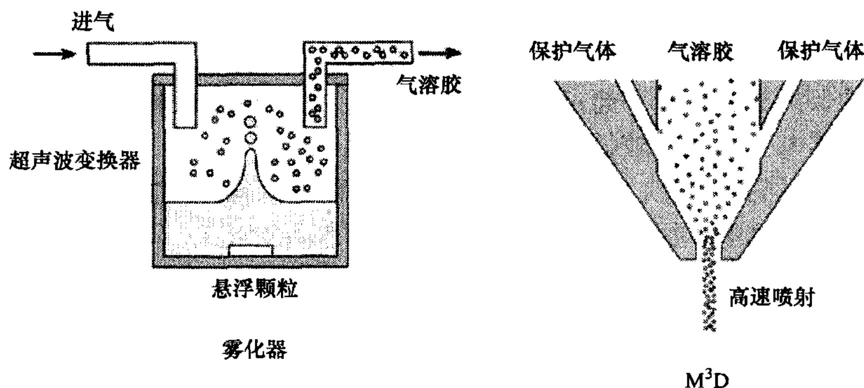


图 12.6　M^3D 印制原理[28]

对于三维喷墨印制，CIJ 系统似乎更有优势[14]。在 DOD 技术中，因为是表面张力将液体支撑在喷口中，液体就不会受到外部背压的作用。如果没有外部压力的作用，DOD 过程的喷墨距离就会受到限制（小于 10mm）。这就会影响液滴轨迹的控制。在 CIJ 技术中，油墨在沉积到基板之前会运动一段相对较长的距离（100mm）。此外，通过静电力的使用，CIJ 印制便可通过内部设计来对墨滴离开喷嘴后的运动进行控制，这使得三维印制更加灵活。

除了先前提到的两种基本技术外，最近又出现了很多新系统，它们能实现更小的印制节点、更高的重复性和更好的印制质量。其中，有一种系统能印制 1μm 的节点[29]。

在没有偏转机构的系统中（如在 CIJ 系统中），电场也可以辅助微线路的印制。当液体到达喷嘴时，空气和液体界面上被加上了很高的电压（约为几千伏），液体的弯液面会形成稳定的锥形，其顶端会产生电锥射流。这也就是电喷射中的电锥射流模式。在该系统中，所用喷嘴的直径（大于 100μm）可以比标准喷墨系统大。这主要是因为使用更大的喷嘴可以防止堵塞，并使含有较多固体颗粒的粘性悬浮液更容易加工[30]。使用纳米银颗粒平均直径为 3～7nm 的油墨，可印制出宽度为 32μm、厚度为 0.3μm 的线条，其电阻率约为 $13\times10^{-6}\Omega\cdot cm$。

主动校准控制系统可以使印制更加精确。该系统由喷嘴、图像传感器和目标跟踪系统三部分组成。每个喷嘴都集成了一个作为图像传感器的微透镜和一对电极，共同用以由图像输出来控制油墨喷射。该目标检测系统的性能足以获得 5μm 内的

精确对准。预先制造的喷嘴能够实现纳米银颗粒的成型，且这些颗粒烧结后可以用作导线。印制模板的宽度小于20μm，且误差小于3μm[31]。

12.4 提高印制微结构导电性的物理过程

使用含金属颗粒的油墨印制的微结构，在印制后是不导电的。这是因为在生产过程中，所有颗粒都是完全分散的，不可能结成块。为此，每个颗粒外面都包裹有一层特殊的绝缘物质。保护材料占金属总质量的几个百分点（例如平均直径为6nm的银颗粒的保护材料含量不超过4%[3]）。因此，每个纳米颗粒上的保护层使得其不能传导直流电（在相对较低的电压下）。

要获得良好的导电性，每种最初的产品都需要加入额外的能量——主要是通过加热过程获得的热能。加入能量的过程依赖最初产品的形式，并且在各加工阶段也不相同。例如，图12.7所示为由含有纳米银的油墨印制的线路电阻率与加热时间的关系[32]。这种关系是在短时间预热过程（大约110℃）中测得的，这样的预热过程能使溶剂由油墨配剂中蒸发出来。在第一步加热过程中，薄的保护层被蒸发掉。因此，保护层必须在中等温度以下都有效，而在温度接近完全固化温度时容易被去除。

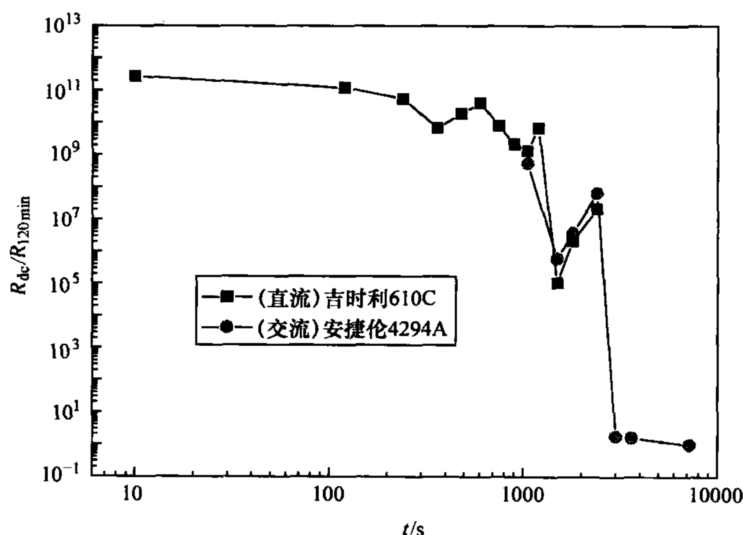


图12.7 在250℃下印制结构的电阻率与时间的关系（使用安捷伦（Agilent）科技公司Agilent 4292A阻抗分析仪和美国吉时利（Keithley）公司的模拟静电仪（Analogue Electrometer）Keithley 610C进行测量）[33]

比较研究从X射线色散谱中揭示了加热过程中碳的损失。据估计，导电层中碳含量在印制开始的10%下降到完全加热后的4%以下。很明显，去除保护层使得

印制结构的导电性更加接近纯金属。这个结论可以由不同频率下的阻抗实验来证实。图 12.8 给出了在250℃下不同加热时间时保护层的阻抗。其中，加热50min 后阻抗呈直线变化，这表明保护层在此时被去除。

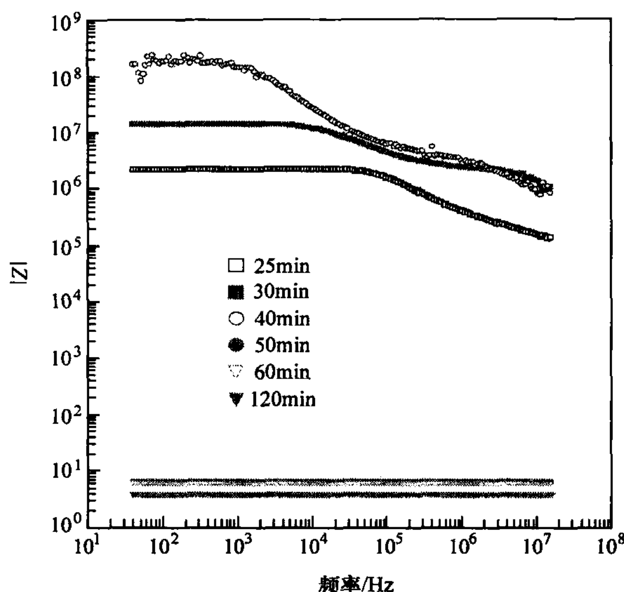


图 12.8　在空气中，且温度为 250℃下，印制层在不同加热时间下的阻抗绝对值[33]

用扫描电子显微镜观察试样的表面可以得到纯银颗粒的核化现象，其结果为形成直径大约为 0.1μm 的球形核[4]。这很可能是因为第二步加热过程（纳米颗粒的烧结）所致。烧结过程或其他热现象是理解微组织的演变、电阻率和基板粘着三者关系的途径。

在一些使用含纳米颗粒油墨的喷墨技术产品中，有一些方法能获得好的导电性能。这些方法都是基于金属颗粒的尺寸与熔点的关系：对于 5nm 以下的金属颗粒，随着尺寸的减小，熔点会大幅降低（见图 12.9）[34]。利用这种现象，在加热温度远低于熔点的情况下，块金属结构可以自发形成。

尽管导电油墨中包含纳米颗粒，但其平均直径通常远大于 2.5 ~ 3nm，且熔点骤降的现象并不是总能观察到的。

图 12.10 给出了在 280℃ 烧结含有纳米银的油墨后得到的微结构（先加热 20min，然后烧结 10min，再保持 10min）[35]。可以观察到，最后得到的是有微孔的密集网状银。X 射线色散谱分析表明所有有机组成部分都在加热过程都被烧毁[13]。值得一提的是，烧结后银的密度、比热容、热扩散系数和导热系数相比块银都发生了改变。该实验数据见表 12.3。

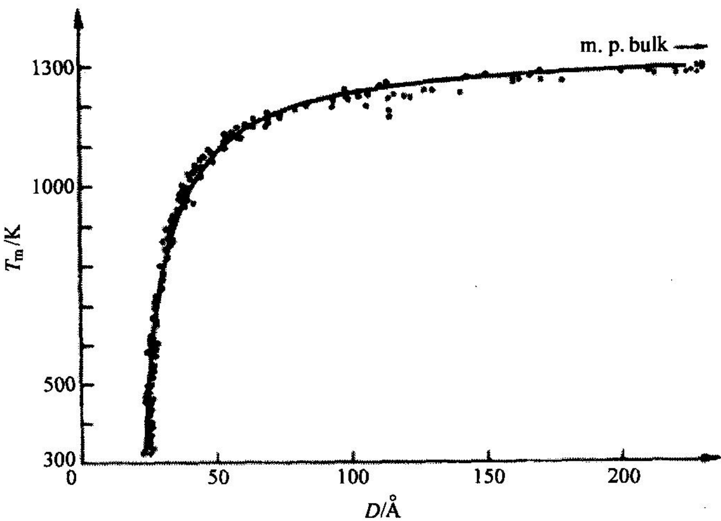


图 12.9 金颗粒的理论熔点温度和实际熔点温度与颗粒大小（在 0.1nm 以内）的关系曲线（许可使用）

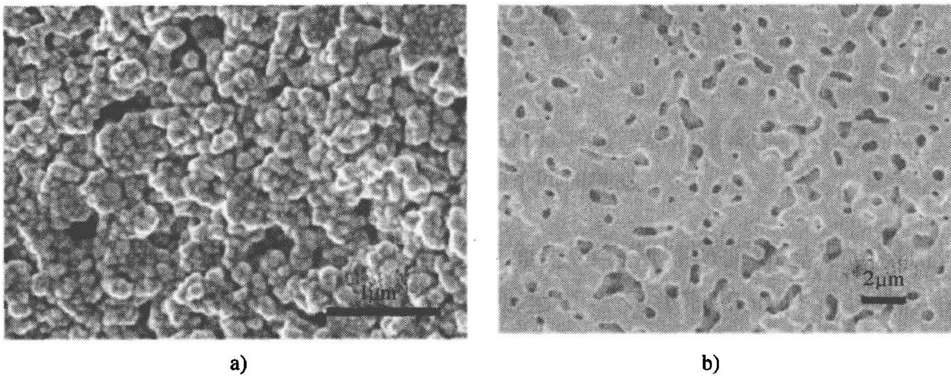


图 12.10 实验前和 280℃下在硅基板上烧结后纳米银的 SEM 图像[35]（获得 Bai 等人的允许）
a）实验前 b）280℃下在硅基板上烧结后

表 12.3 纳米银膏在烧结后热性能的相对变化[35]

	密度/(g/cm^3)	比热容/(J/(gK))	热扩散系数/(cm^2/s)	导热系数/(W/(K·m))
块体 Ag	10.5	0.235	1.74	429
烧结后的 Ag	8.6	0.233	1.19	240
变化	-82%	-99%	-68%	-55%

在 200℃下烧结纳米银颗粒是比较困难的。因此，最合适的固化温度为 220～250℃，这个温度可以通过电阻测量来确定。在 220℃和 250℃时，随着固化时间的增长，电阻率逐步降至 $1\times10^{-5}\Omega\cdot cm$。该值在更高温度环境下可以保持 30min 不变[36]。温度降低时电阻率会增加，但延长固化时间却不会使电阻率增加（见表 12.1）。

用含有纳米铜颗粒的油墨印制时，可以观察到保护层会发生相似的变化[1]。非氧化纳米铜颗粒的烧结温度随着颗粒的减小而动态地降低。当纳米铜颗粒在高于 250℃的还原气氛下进行烧结，并在温度达到 300℃时，可得到电阻率为 $5\times10^{-6}\Omega\cdot cm$的结构（15min 后）。

通过采用高效率热源（如激光束）可以加快烧结过程，而此过程只直接影响印制结构。数值模拟预测到，表面温度可以达到高于 250℃的温度，并在表面尺寸为几十微米以下的结构中，表面温度仅比室温稍高。

用激光束检测印制线路，该线路是用含有 30wt% 纳米金颗粒（平均直径为 2～5nm）、甲苯和极少量可防止纳米颗粒聚集的表面活性剂的油墨印制而成的[38-41]。使用单纵模氩离子激光器能够蒸发溶剂，也能够熔化纳米颗粒，或将其在基板上烧结成连续的、导电的微线路。激光束聚集在印制线路上，并尽可能地接近液滴影响的点。因此，在固化线路的中间区域，连续的膜状结构可能退化为片状结构，并最终形成独立的和聚集成块的金颗粒。其直径大约为 100nm（见图 12.11），并且印制线路边缘的光滑层具有良好的导电性。

在低温下达到好的导电性也是可能的。用十二烷基胺（dode cylamine）包裹纳米银颗粒形成的胶体，成功地在大气环境的室温下实现了烧结。为了去除十二烷基胺分散剂，可以在玻璃基板上用纳米银颗粒印制电路时，把玻璃基板浸没在甲醇中 10～7200s。图 12.12 给出了在浸没到甲醇的过程中纳米银颗粒微结构的变化。图 12.12a 所示胶体开始阶段的状态，其中平均直径为 7nm 的纳米银颗粒被包裹在高密度的结构中。在浸没 3600s 后，纳米银颗粒完全消失，形成高密度银的结构，如图 12.12d 所示。因此，该烧结线路具有很低的电阻率，约为 $7.3\times10^{-5}\Omega\cdot cm$（浸没 7200s 后）[42]。

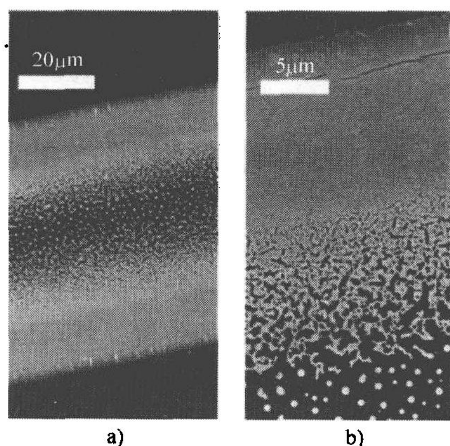
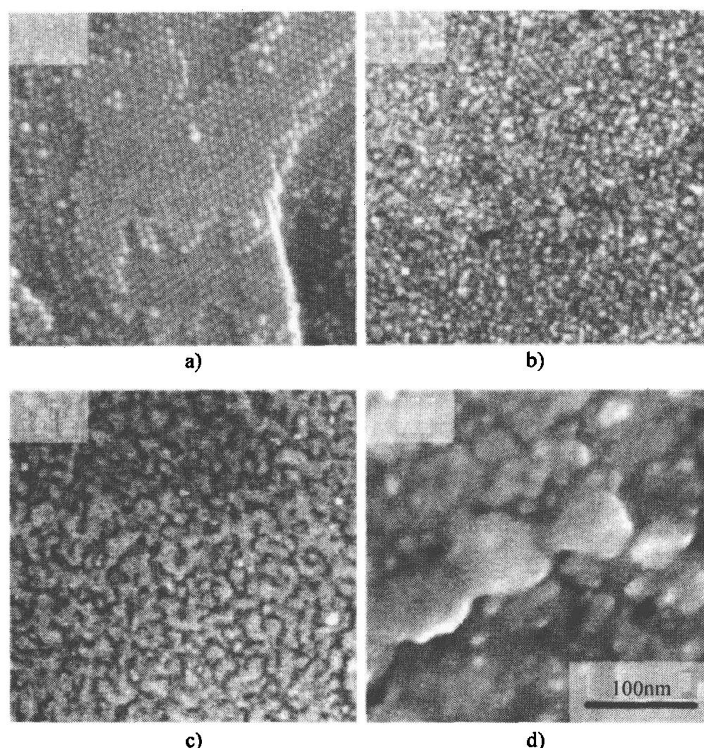


图 12.11　在基板速度为 1mm/s 时功率 300mW 的激光器硬化所得的金导线 SEM 图像（经授权使用）



a) b) c) d)

图 12.12 用场扫描电镜（FE-SEM）观察到的纳米银颗粒微结构的变化[42]（经授权使用）
a）开始状态 b）在甲醇中浸泡 180s 后的状态
c）在甲醇中浸泡 600s 后的状态 d）在甲醇中浸泡 3600s 后的状态

12.5 由纳米颗粒组成的导电微结构和连接

各种类型的印制微结构预计将成为先进电子封装的关键技术。该技术的主要优点与好的节线和间隔及产品的扩展有关。喷墨技术可以很容易地实现三维堆叠，只需要改变喷墨装置的位置，就可以在绝缘层上重复印制电路。垂直方向上的连接可由墨滴堆栈来实现，而不需要在各薄层与基板间连接导线（连接通孔可以用导电墨滴填充）。

在喷墨技术中，印制操作每次喷射的每个墨滴都形成结构高度一致的圆点（见图 12.13 左图）。这一系列的印制点构成非常规则的单点矩阵。当基板仅在喷射间隙运动时，印制点的形状便是对称的。否则，如果基板运动地非常快，点的形状就会变形，如图 12.13 右图所示。

喷射频率、基板的运动速率和来回运动的次数三者综合作用，便可能导致印制线路边缘轻微变形（见图 12.14 左图），或形成通常最理想的，即有稳定宽度和厚度的线路（见图 12.14 右图）。要印制更复杂的图形，便要依赖于 X-Y 平面的控制

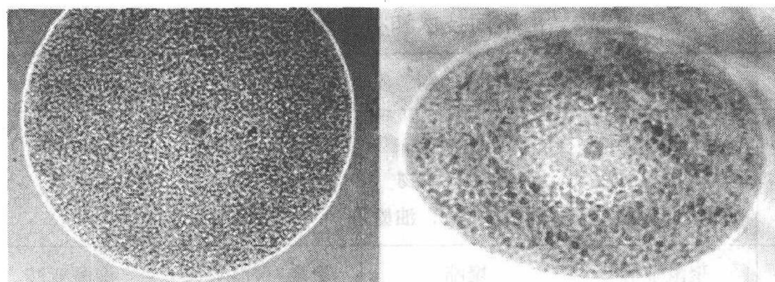


图 12.13　一滴含有纳米银颗粒的油墨（直径为 0.23mm）[3,4]

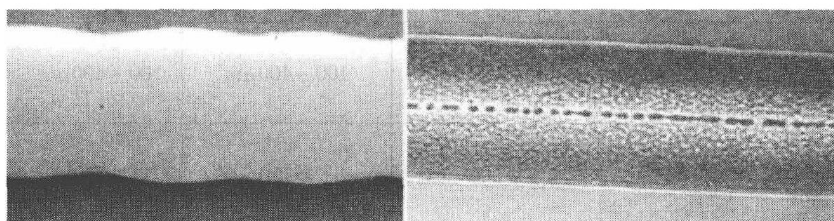


图 12.14　由含有纳米银颗粒的油墨印制的导线[3,4]

软件，该软件是用来控制基板的移动的。

在不同材料的基板上印制得到的微结构有很大的质量差别。微结构印制越好，印制模板缺陷（如突起或微桥现象或破裂）就会越大。液体强大的表面张力会通过减小液体的表面积来减小表面能，并导致了这些印制缺陷的形成。如今有两种消除缺陷的方法：一种是使用疏水和亲水涂层在基板上先印制一次电路；另一种是多通道印制技术。在前一种方法中，喷在基板上的液滴的强大的表面能，可使其进行自定位（self-aliged）。但是这种方法不能使用喷墨技术直接印制。在后一种方法中，多步印制离散点图案并叠加形成最终的电路图案，其分辨率是由液滴的大小决定的[43]。这种消除缺陷的喷墨技术可以形成精确、尺寸稳定的结构。

使用导电油墨的喷墨技术被认为是能够用于各种电子设备的无掩模生产。使用喷墨技术生产的可印制电子产品有如下优点：

1）在大基板上能直接印制金属电路

2）能制造少量而多种微电子产品

3）可以用数字化设计技术实现实时生产

4）保护材料损失较少

这些优点使可靠的印制技术越来越多地在微电子行业得到运用。但是，关键问题在于，纳米颗粒印制的图案结构是否能够与传统技术印制的图案结构相竞争。这些传统技术包括导电银膜印制、厚银膜、厚铜膜和传统蚀刻技术。其中，传统蚀刻技术需要考虑路径分辨率、表面质量、微结构、电导率和成本等因素。这些技术的比较结果见表 12.4[44]。

表 12.4 由不同技术和材料制作的线路的性质

技 术	纳米金属 Ag	Ag 膜印制′	厚 Ag 膜	厚 Cu 膜	蚀刻 Cu
材料	5～10nm Ag 颗粒含表面活化剂，油墨	1～2μm Ag 颗粒含环氧物（环氧树脂），油墨	1～5μm Ag 颗粒含环氧树脂	0.2～1μm Cu 颗粒	Cu 包层
基板	聚酰亚胺	聚酯	聚酯/聚酰亚胺	聚酰亚胺	聚酰亚胺
固化条件	240℃，1h	125℃，4min	150℃，3min/320℃，6min	320℃，6min	
标称分（线/隙宽）/μm	50～250μm	50～250μm	100～400μm	100～400μm	50～250μm
可接受分解（线/隙宽）/μm	≥100	≥200	≥150	≥150	≥50
电阻率/（Ω·cm）	$4.5 \sim 4.9 \times 10^{-5}$	3.6×10^{-2}	9.1×10^{-5} /6.7×10^{-5}	6.2×10^{-5}	2.2×10^{-5}

由于对油墨路径的验收没有一个标准说明，则建立了一套基于 IPC-601311[45] 的准则来评价路径分辨率。合理的分辨率必须符合下面两个要求：

1）由标称分辨率得到的路径宽度，其偏差应小于 20%。例如，对于 75μm 的标称分辨率，则路径宽度应该在 60～90μm 的范围内。

2）路径的边界是光滑的和平行的，且没有金属从指定边界突出。

如果任意一个要求不能得到满足，则印制的电路不合格。试验样品可接受的分辨率见表 12.4。这些结果（如路径缺陷[45]及微结构）表明，含有纳米银的油墨比其他方法更有技术上的优势。纳米银墨水印制法具有较高的分辨率、良好的导电性、合适的密度分布和光亮的表面。与厚铜膜技术相比，其另一优势是具有良好的抗潮湿和抗腐蚀的能力。因此，它不需要外加保护材料。

在工业应用中，对于纳米银油墨及相应的喷墨技术有特殊的要求[46]。为了稳定喷射该油墨，金属颗粒的聚集性和沉降性必须在任何情况下可以得到控制，而且需要保证在打印头附近形成的气液交界面中油墨的粘度不增加。为了提高可印制电子器件的生产效率，在使用不同的喷嘴或打印头时，必须保证喷出液滴体积的均匀度。人们认识到，液滴的速率与其体积成比例，这样就决定了印制图案的线宽或印制区域的厚度。在工业应用的喷墨技术中，液滴体积的均匀性在 ±1% 之内，印制位置的精确度在 ±3μm 之内便足够。

可接受的间距分辨率应在 100μm 之内。而丝网印制术中使用常规导电胶就可以达到这样的分辨率要求。在丝网印制术中，使用纳米银胶体可以容易地形成小间

距的图案。这种图案的线条和间隙小于 50μm。图 12.15 左图所示为烧结后在氧化铝膜上形成的电路实例，其线条和间隙都为 30μm[7]。

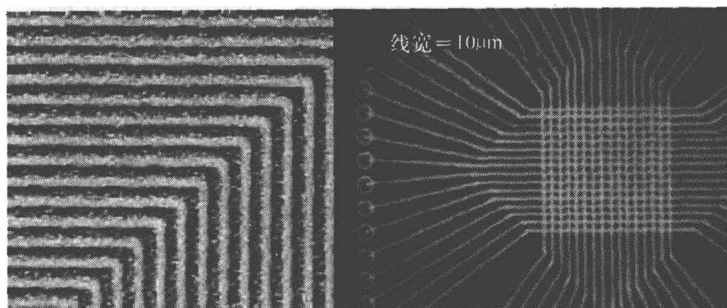


图 12.15　细间距电路的组成（用丝网印制[7]（左图）的线宽和间隙都为 30μm，以及喷墨印制（右图））（经授权使用）

只有喷墨打印技术可以得到更加精细的电路图案。图 12.15 右图所示为一条在玻璃基板上用纳米银印制的线路[21]。在其格状区域中的一个 10μm 的网格中，导线的宽度仅有大约 3μm。而导电油墨中的纳米银颗粒的平均大小就为 5nm。

在电子电路中形成这样精细的线路，银的电迁移作用可能在长期可靠性方面带来负面影响。可以使用由银钯合金作为填充物的导电材料来制成可控迁移膜，如 NAGNPD8515。根据表 12.1，与纯银相比，银钯合金的烧结温度高于 300℃。若在该温度下加热 30min，氧化铝基板上的印制线路的电阻率变为 $12.1\times10^{-6}\Omega\cdot cm$。若在 500℃下烧结 30min，印制线路的电阻率会下降到 $8.4\times10^{-6}\Omega\cdot cm$。由浸泡实验可得到，使用银钯合金纳米颗粒印制的电路比使用纳米银印制的可靠性更高[7]。

喷墨技术一般可用于柔性印制电路（Flexible Printed Circuit，FPC）或多层电路板的生产（如以由 CAD 转化的位图数据为基础直接成型电路模型[1]）。为了生产出这样的产品，多个印制单元（喷嘴）需要同时工作。在印制机上[47]，每排 180 个共 2 排喷嘴就可以生产出多层电路板。在第一步生产过程中，将金属电路印制在绝缘层上，然后布置用于金属线层连接的垂直接线柱。然后生成绝缘层的第二层，该层应避开垂直连接接头，再印制第二层电路。重复上述步骤就可以制成多层电路板。图 12.16 所示为由 20 层金属层构成的厚度为 200μm 的电路板的前视图。其中用金制作的金属连接线的线宽为 50μm，厚度为 4μm，最小的

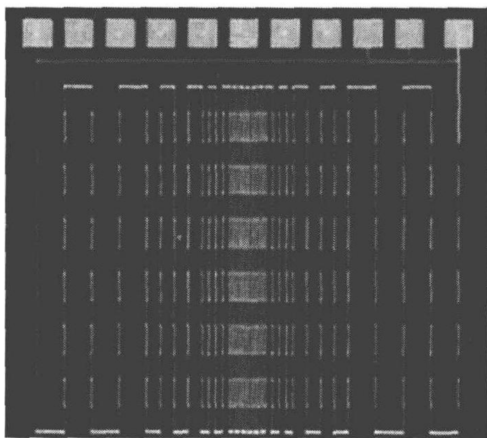


图 12.16　包含 20 层金属层的电路板断面正视图（经授权使用）[47]

线间距为 110μm。

所谓的超细注入技术[43]可能会用于制造三维微结构。快速干燥技术的应用使之成为可能。它使用 1μm 的液滴在硅片上印制，形成的润湿区的寿命据估计只有 0.1s。在同一位置简单地喷射超细液体，这样就可以形成具有高的长宽比值的柱形结构（见图 12.17）。印制结构的高度与喷射时间呈线性关系。

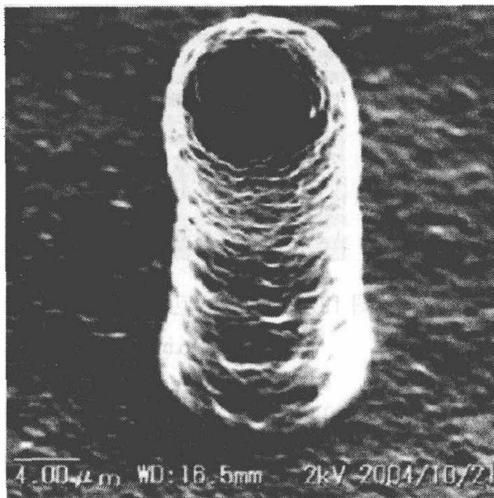


图 12.17 在硅基板上使用超细注入技术制造的直径约为 6μm 的导电胶柱 SEM 图像[43]（经授权使用）

三维印制不只是能制造出单柱和凸点。通过移动喷墨头可以制作出更加复杂的微结构，比如微台或微孔的阵列[43]、栅极型电感和并联电容[48]、三维微机电系统[49]。

锡铅焊料，可以用在高温喷墨印制头的连续喷墨和按需喷墨模式下，温度为 220℃时，产生焊点。因此，使用它可以在沉积速度超过 400 凸点/s 时，生成直径为 24μm 的凸点阵列[50]。而微电子封装希望这项技术能印制出小的导电胶点。

喷墨技术所使用的导电胶对粘合剂的成分有一些特殊要求。首先，银颗粒的大小不能超过一定的最大尺寸，该尺寸是由其堵塞印制喷嘴可能性所决定的。其次，导电胶的粘度必须小于 100mPa · s，且其在室温下几小时内不能生成沉淀。当然，微结构在印制和固化后必须导电。对含有最大直径为 5μm 的银颗粒的特备导电胶进行检测显示[17]，满足这些要求是可以实现的，且目前已经实现了一些图案和点矩阵的印制（见图 12.18）。

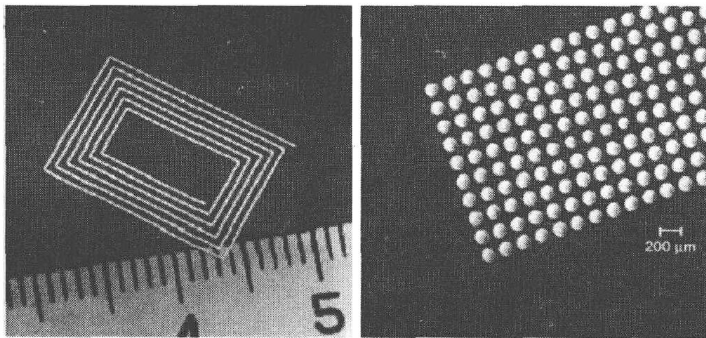


图 12.18 使用导电胶的喷墨技术印制的线路或点阵[17]

参考文献

1. Saito H. Matsuba Y., *Liquid Wiring Technology by Ink-jet Printing Using NanoPaste*, 35th International Symposium on Microelectronics IMAPS, San Diego, 2006, TP65
2. www.harima.co.jp/products/electronics
3. Mos̓cicki A. Felba J. Sobierajski T. Kudzia J. Arp A. Meyer W., *Electrically Conductive Formulations Filled Nano Size Silver Filler for Ink-Jet Technology*, Fifth International IEEE Conference on Polymers and Adhesive in Microelectronics and Photonics, Wroclaw, 2005, p. 40
4. Mos̓cicki A. Felba J. Dudziński Wł., *Conductive Microstructures and Connections for Microelectronics Made by Ink-Jet Technology*, First Electronics System Integration Technology Conference, Dresden, 2006, p. 511
5. Tilaki R.M. Iraji Zad A. Mahdavi S.M., *Stability, Size and Optical Properties of Silver Nanoparticles Prepared by Laser Ablation in Different Carrier Media*, Applied Physics A, Vol. 84, 2006, pp. 215–219
6. Starowicz M. Stypuła B. Banas J., *Electrochemical Synthesis of Silver Nanoparticles*, Electrochemistry Communications, Vol. 8, 2006, pp. 227–230
7. Nakamoto M. Yamamoto M. Kashiwagi Y. Kakiuchi H. Tsujimoto T. Yoshida Y., *A Variety of Silver Nanoparticle Pastes for Fine Electronic Circuit Pattern Formation*, Polytronic 2007 – Sixth International Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics, Tokyo, 2007, p. 105
8. Szczech J.B., Megaridis C.M., Gamota D.R., Zhang J., *Fine-Line Conductor Manufacturing Using Drop-on-Demand PZT Printing Technology*, IEEE Transactions on Electronics Packaging and Manufacturing, Vol. 25, No. 1, 2002, pp. 26–33
9. www.amepox-mc.com
10. www.cabot-corp.com
11. www.nanoscale.com/products/
12. www.anapro.com/english/product/product7.asp
13. Bai J.G. Calata J.N. Lei T.G. Lu G.Q. Creehan K.D., *Lead-Free Die-Attachment with High-temperature Capability by Low-temperature Nanosilver Paste Sintering*, 35th International Symposium on Microelectronics IMAPS, San Diego, 2006, TA43
14. Mei J. Lovell M.R. Mickle M.H., *Formulation and Processing of Novel Conductive Solution Inks in Continuous Inkjet Printing of 3-D Electric Circuits*, IEEE Transactions on Electronics Packaging and Manufacturing, Vol. 28, No. 3, 2005, p. 265
15. Nur H.M. Song J.H. Evans J.R.G. Edirisinghe M.J., *Ink-Jet Printing of Gold Conductive Tracks*, Journal of Materials Science Materials in Electronics, Vol. 13, 2002, p. 213
16. Kawazome M. Suganuma K. Hatamura M. Kim K.-S. Horie S. Hirasawa A. Tanaami H., *Low Temperature Printing Wiring with Ag Salt Pastes*, 35th International Symposium on Microelectronics IMAPS, San Diego, 2006, WP61
17. Kolbe J. Arp A. Calderone F. Meyer E.M. Meyer W. Schaefer H. Stuve M., *Inkjetable Conductive Adhesive for Use in Microelectronics and Microsystem Technology*, Fifth International IEEE Conference on Polymers and Adhesive in Microelectronics and Photonics, Wroclaw, 2005, p. 160
18. Yamaguchi K. Sakai K. Yamanaka T. Hirayama T., *Generation of Three-Dimensional Micro Structure Using Metal Jet*, Precision Engineering, Vol. 24, 2000, pp. 2–8
19. Ukita Y. Tateyama K. Segawa M. Tojo Y. Gotoh H. Oosako K., *Lead Free Die Mount Adhesive Using Silver Nanoparticles Applied to Power Discrete Package*, Advanced Microelectronics, 2005, pp. 8–11
20. Gaugel T. Bechtel S. Neuman-Rodekirch J., *Advanced Micro-Dispensing System for Conductive Adhesives*, First International IEEE Conference on Polymers and Adhesive in Microelectronics and Photonics, Potsdam, 2001, p. 40
21. Murata K. Matsumoto J. Tezuka A. Matsuba Y. Yokoyama H., *Super-Fine Ink-Jet Printing: Toward the Minimal Manufacturing System*, Microsystem Technologies, Vol. 12, 2005, pp. 2–7

22. Quinines H. Babiarz A. Fang L. Fiske E., *Jet Dispense for Electronic and Optoelectronic Packaging*, European IMAPS Symposium, Prague, 2004, p. 384
23. www.microdrop.de
24. Meyer W., *Micro Dispensing of Adhesives and Other Polymers*, First International IEEE Conference on Polymers and Adhesive in Microelectronics and Photonics, Potsdam, 2001, p. 35
25. Chen P.-H. Peng H.-Y. Liu H.-Y. Chang S.-L. Wu T.-I. Cheng Ch.-H., *Pressure Response and Droplet Ejection of a Piezoelectric Inkjet Printhead*, International Journal of Mechanical Science, Vol. 41, 1999, p. 235
26. Liou T.M. Shih K.C. Chau S.W. Chen S.C., *Three-Dimensional Simulations of the Droplet Formation During the Inkjet Printing Process*, International Communications in Heat and Mass Transfer, Vol. 29, No. 8, 2002, pp. 1109–1118
27. Le H.P., *Progress and Trends in Inkjet Printing Technology*, Journal of Imaging Science and Technology, Vol. 42, No. 1, 1998, pp. 49–62
28. www.optomec.com
29. Murata K., *Super-Fine Ink-Jet Printing for Nanotechnology*, International Conference on MEMS, NANO and Smart Systems (ICMENS'03), Banff, 2003, p. 346
30. Lee D.Y. Hwang E.S. Yu T.U. Kim Y.J. Hwang J., Structuring of micro line conductor using electro-hydrodynamic printing of a silver nanoparticle suspension, Applied Physics A, Vol. 82, 2006, pp. 671–674
31. Nagai T. Hoshino K. Matminoto K. Shimoyama I., *Direct Ink-Jet Printing of Electric Materials with Active Alignment Control*, 13th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems, Seoul, 2005, p. 1461
32. Mośicki A. Felba J. Gwiaździński P. Puchalski M., *Conductivity Improvement of Microstructures Made by Nano-Size-Silver Filled Formulations*, Polytronic 2007 – Sixth International Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics, 2007, p. 305
33. Measured by K. Nitsch and T. Piasecki from Faculty of Microsystem Electronics and Photonics, Wroclaw University of Technology
34. Buffat Ph. Borel J.P., *Size Effect on the Melting Temperature of Gold Particles*, Physical Review A, Vol. 13, No. 6, 1976, pp. 2287–2298
35. Bai J.G. Zhang Z.Z. Calata J.N. Lu G.-Q., *Low-Temperature Sintered Nanoscale Silver as a Novel Semiconductor Device-Metallized Substrate Interconnect Material*, IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies, Vol. 29, No. 3, 2006, pp. 589–592
36. Kim K.-S. Hatamura M. Yamaguchi S. Suganuma K., *Curing Characteristics of Nano Paste for Finite Printed Circuits*, Third International IEEE Conference on Polymers and Adhesive in Microelectronics and Photonics, Montreux, 2003, p. 369
37. Marinov V.R., *Electrical Resistance of Laser Sintered Direct – Write Deposited Materials for Microelectronic Applications*, International Microelectronics & Packaging Society – JMEP, Vol. 1, No. 4, 2004, p. 261
38. Jaewon Chung J. Ko S. Bieri N.R. Grigoropoulos C.P. Poulikakosa D., *Conductor Microstructures by Laser Curing of Printed Gold Nanoparticle Ink*, Applied Physics Letters, Vol. 84, No. 5, 2004, p. 801
39. Bieri N.R. Chung J. Haferl S.E. Poulikakos D. Grigoropoulos C.P., *Microstructuring by Printing and Laser Curing of Nanoparticle Solutions*, Applied Physics Letters, Vol. 82, No. 20, 2003, p. 3529
40. Bieri N.R. Chung J. Poulikakos D. Grigoropoulos C.P., *Manufacturing of Nanoscale Thickness Gold Lines by Laser Curing of a Discretely Deposited Nanoparticle Suspension*, Superlattices and Microstructures, Vol. 35, 2004, pp. 437–444
41. Chung J. Bieri N.R. Ko S. Grigoropoulos C.P. Poulikakos D., In-tandem deposition and sintering of printed gold nanoparticle inks induced by continuous Gaussian laser irradiation, Applied Physics A, Vol. 79, 2004, pp. 1259–1261
42. Wakuda D. Hatamura M. Suganuma K., *Novel Room Temperature Wiring Process of Ag Nanoparticle Paste*, Polytronic 2007 – Sixth International Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics, Tokyo, 2007, p. 110
43. Murata K. Shimizu K., *Micro Bump Formation by Using a Super Fine Inkjet System*, 35th International Symposium on Microelectronics IMAPS, San Diego, 2006, TP66

44. Peng W. Hurksainen V. Haskizume K. Dunford S. Quader S. Vatanparast R., *Flexible Circuit Creation with Nano Metal Particles*, 55th Electronic Component and Technology Conference, Lake Buena Vista, 2005, p. 77
45. IPC-6013 standard, *Qualification and Performance Specification for Flexible Printed Boards for Etched Cu Traces*
46. Nishi S.-i., *Direct Metal Pattering for Printable Electronics by Inkjet Technology*, 35th International Symposium on Microelectronics IMAPS, San Diego, 2006, TP63
47. Imai H. Mizuno S. Makabe A. Sakurada K. Wada K., *Application of Inkjet Printing Technology by Electro Packaging*, 35th International Symposium on Microelectronics IMAPS, San Diego, 2006, TP67
48. Kawamura Y. Sigezawa K. Tanaka T. Koiwai K. Mizugaki K. Sakarada K. Kobayashi T. Wada K., *LTCC Multilevel Interconnection Substrate with Ink-jet Printing and Thick Film Printing for High-Density Packaging*, 35th International Symposium on Microelectronics IMAPS, San Diego, 2006, TP64
49. Fuller S.B. Wilhelm E.J. Jacobson J.M., *Ink-Jet Printed Nanoparticle Microelectromechanical Systems*, Journal of Microelectromechanical Systems, Vol. 11, No. 1, p. 54
50. Hayes D.J. Grove M.E. Cox W.R., *Development and Application by Ink-Jet Printing of Advanced Packaging Materials*, International Symposium on Advanced Packaging Materials, Chateau Elan, 1999, p. 88

第 13 章　Sn-Ag 系无铅焊料中的纳米颗粒研究

Masazumi Amagai

13.1　简介

锡铅（Sn-Pb）合金焊料熔点较低，且对多种基板镀层金属（如铜、银、钯和金）具有良好的润湿性，因而被广泛用作电子封装中的互连材料。近年来，随着人们对环境和健康的日益关注，研究人员开发了多种新型无铅焊料。相比含铅焊料，无铅焊料是无毒的。但是，不同于含铅焊料，最近使用的无铅焊料没有悠久的历史和制造工艺，而且它的基板可靠性还尚未确立。特别地，焊料的跌落试验性能是手机、照相机、摄像机等移动产品的重点考虑因素。由此，锡银铜（Sn-Ag-Cu）合金是无铅焊料的首选。

然而，Sn-Ag-Cu 合金不能完全满足苛刻的基板可靠性要求。2003 年，推出了两种新型无铅焊料[1]：一种是 Sn-Ag-Ni-P 系合金，另一种 Sn-Ag-Cu-P 系合金。Sn-Ag-Ni-P 系合金的热循环试验、弯曲试验、跌落试验和内部空隙测试等性能很均衡。另一方面，Sn-Ag-Cu-P 系合金的跌落试验性能有明显的优势，其中 Cu 和 P 的结合大大降低了金属间化合物（Intermetallic Compound，IMC）的厚度。

现在的移动电话等移动电子产品需要在跌落试验和弯曲试验后进行热老化处理。热老化处理会影响金属间化合物和柯肯达尔（Kirkendall）空洞。金属间化合物下的柯肯达尔空洞会显著降低焊点的强度和跌落试验性能。研究发现，在 Sn-Ag-Cu 合金中添加镍和铟后，无铅焊点的柯肯达尔空洞会大大减小。与 Sn-Ag-Cu-P 合金相比，2004 年推出的 Sn-Ag-Cu-Ni-In 合金[2]具有更好的跌落试验性能。

前面介绍的无铅焊料都是基于四种或五种元素的无铅焊料。当焊料中的元素较多时，合金中添加的额外元素对金属间化合物生长的影响就难以确定了。在这项研究中，我们集中检测 3 种元素对金属间化合物增加的影响。同时也研究了在 Sn-3.0Ag 系无铅焊料中加入 Co、Ni、Pt、Al、P、Cu、Zn、Ge、Ag、In、Sb 或 Au 纳米颗粒后的现象，从而来确定这些纳米颗粒是否能在四次回流焊后增加金属间化合物的厚度和晶粒大小。此外，也对金属间化合物进行了元素分析，以便研究一次回流焊和四次回流焊后，纳米颗粒是否溶解在金属间化合物中。接下来，又研究了在 Sn-3.0Ag 基无铅焊料中加入 Co、Ni、Pt、Al、P、Cu、Zn、Ge、Ag、In、Sb 或 Au 的纳米颗粒后的现象，以此来决定加入这些纳米颗粒是否会降低金属间化合物在高

冲击拉力试验中的断裂频率。除了分析金属间化合物之外，还研究了纳米颗粒的厚度对焊球硬度的影响。这是因为，跌落试验冲击力下较大的焊点位移能改善焊球的跌落试验性能。焊球的位移与焊料的硬度有关，因此低硬度的焊料（软焊料）会提高跌落试验性能。由此可得，对焊料进行硬度试验，以研究在一次回流焊后、两次回流焊与100℃热老化处理（0、100h、200h）的共同作用后，纳米颗粒能否增加焊点的硬度。最后，研究了在 Sn-1.0Ag 基无铅焊料中加入 Co、Ni、Pt、Al、P、Cu、Zn、Ge、Ag、In、Sb 或 Au 的纳米颗粒后的现象，以便确定这些纳米颗粒是否能提高焊料的跌落试验性能。结果表明，Ni、Co 和 Pt 能有效地提高跌落试验性能。因为 Sn-1.0Ag 的跌落试验性能要比 Sn-3.0Ag 的好[2]，所以本研究采用 Sn-1.0Ag 来研究跌落试验性能。

本研究发现，向 Sn-Ag 基合金焊料中添加 Co、Ni 或 Pt 等在元素周期表中位于 Cu 左边的元素，不会显著增加一次回流焊和热老化处理后金属间化合物的厚度和晶粒尺寸。因此，与 Cu、Ag、Au、Zn、Al、In、P、Ge 和 Sb 等的纳米颗粒相比，Co、Ni 或 Pt 的纳米颗粒会提高焊料的跌落试验性能[3]。

13.2 纳米颗粒对焊料中金属间化合物的厚度和晶粒大小的影响

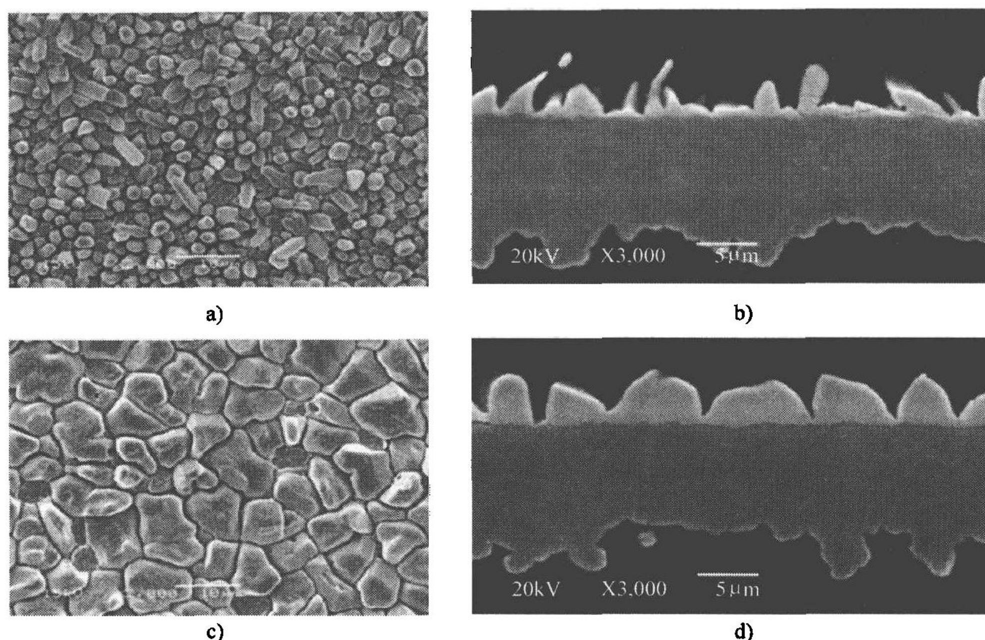
通过研究在Sn-3Ag 基无铅焊料中加入 Co、Ni、Pt、Al、P、Cu、Zn、Ge、Ag、In、Sb 或 Au 的纳米颗粒后的现象，可以探索这些纳米颗粒是否会影响四次回流焊后金属间化合物的厚度和晶粒大小。本研究中，这些样品焊球通过回流焊（最高温度为245℃）连接到有机的可焊接的保护性铜焊盘上。

图 13.1 所示为实验样品制备过程，用来观察焊料中金属间化合物的晶粒大小和厚度。在进行回流焊工艺之后，就是切除焊球及通过砂纸打磨断面。为了把金属间化合物暴露出来，需要用 Meltex HN-980M 对焊球进行化学蚀刻。然后，在水中通过超声波清洗样品两次。随后就可以采用电子扫描显微镜来观察金属间化合物的晶粒大小和厚度。



图 13.1 金属间化合物样品制备过程

图 13.2 所示为利用 Sn3.0Ag 焊料获得的金属间化合物，图 a 和图 b 分别是一次回流焊后金属间化合物的俯视图和横截面图，图 c 和图 d 分别是四次回流焊后金属间化合物的俯视图和横截面图。(金属间化合物样品的图 a 到图 d 都是在相同条件下拍摄的。) 与一次回流焊相比，四次回流焊增加了金属间化合物样品的晶粒大小和厚度。



a) b) c) d)

图 13.2 Sn3.0Ag 一次回流焊和四次回流焊后的金属间化合物的俯视图和横截面图
a）一次回流焊后金属间化合物的俯视图 b）一次回流焊后金属间化合物的横截面图
c）四次回流焊后金属间化合物的俯视图 d）四次回流焊后金属间化合物的俯视图

图 13.3 所示为利用 Sn3.0Ag0.05Al 焊料获得的金属间化合物。与一次回流焊相比，四次回流焊增加了该金属间化合物样品的晶粒大小和厚度。在 Sn3.0Ag 中添加铝前后，金属间化合物的晶粒大小和厚度没有明显的差别。但添加铝所形成的 Sn3.0Ag0.05Al 焊料中也能观察到一些空洞。这些空洞可能是由于出现铝氧化而形成的，因为铝很容易被氧化。根据实验结果，可以得出如下结论：与不含铝的样品相比，在 Sn3.0Ag 焊料中添加铝不会减小金属间化合物的晶粒大小和厚度。

图 13.4 所示为利用 Sn3.0Ag0.03Ni 焊料获得的金属间化合物。无论是否在 Sn3.0Ag 焊料添加镍，金属间化合物的晶粒大小和厚度不会有显著的变化。在向 Sn3.0Ag 焊料中添加镍（0.03wt%）后，四次回流焊后金属间化合物的晶粒大小和厚度会减小。根据实验结果，可以得出如下结论：在 Sn3.0Ag 中添加镍（尤其是添加 0.03wt% 的镍）能有效地减小其金属间化合物的晶粒大小和厚度。

图 13.5 所示为利用 Sn3.0Ag0.5Cu 焊料获得的金属间化合物。无论是否在

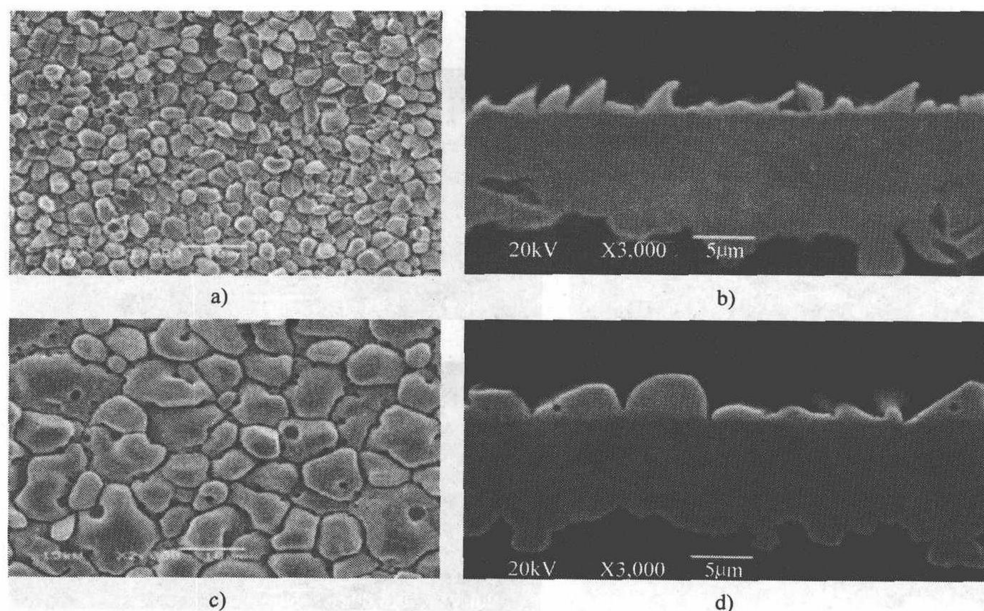


图 13.3　Sn3.0Ag0.05Al 一次回流焊和四次回流焊后的金属间化合物的俯视图和横截面图
a）一次回流焊后金属间化合物的俯视图　b）一次回流焊后金属间化合物的横截面图
c）四次回流焊后金属间化合物的俯视图　d）四次回流焊后金属间化合物的横截面图

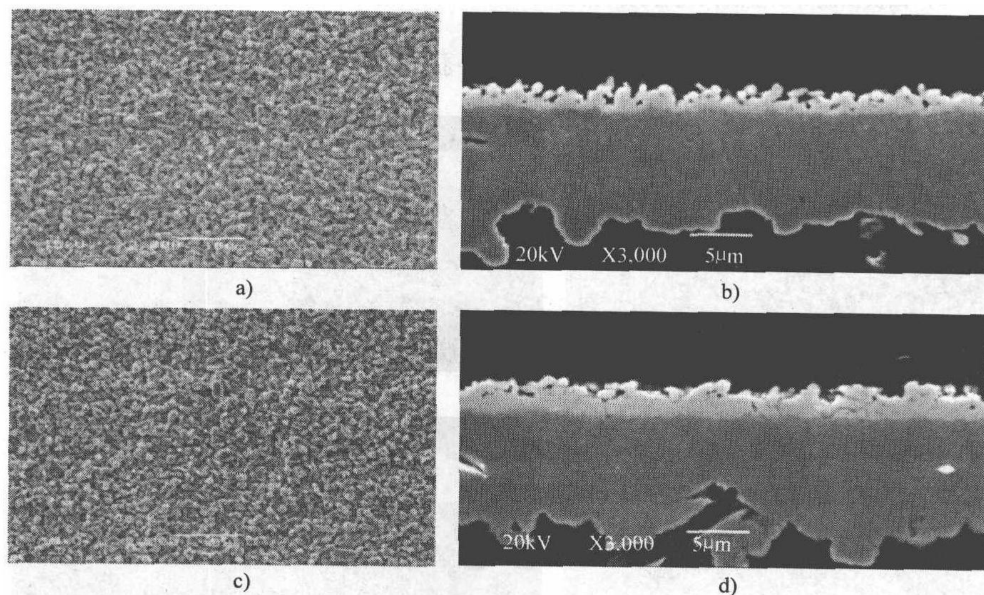


图 13.4　Sn3.0Ag0.03Ni 一次回流焊和四次回流焊后的金属间化合物的俯视图和横截面图
a）一次回流焊后金属间化合物的俯视图　b）一次回流焊后金属间化合物的横截面图
c）四次回流焊后金属间化合物的俯视图　d）四次回流焊后金属间化合物的横截面图

Sn3.0Ag 焊料添加铜，从一次回流焊到四次回流焊，金属间氧化物的晶粒大小和厚度均没有明显的差别。因此，可以得出如下结论：在 Sn3.0Ag 焊料中添加铜几乎

不影响其金属间化合物的晶粒大小和厚度。

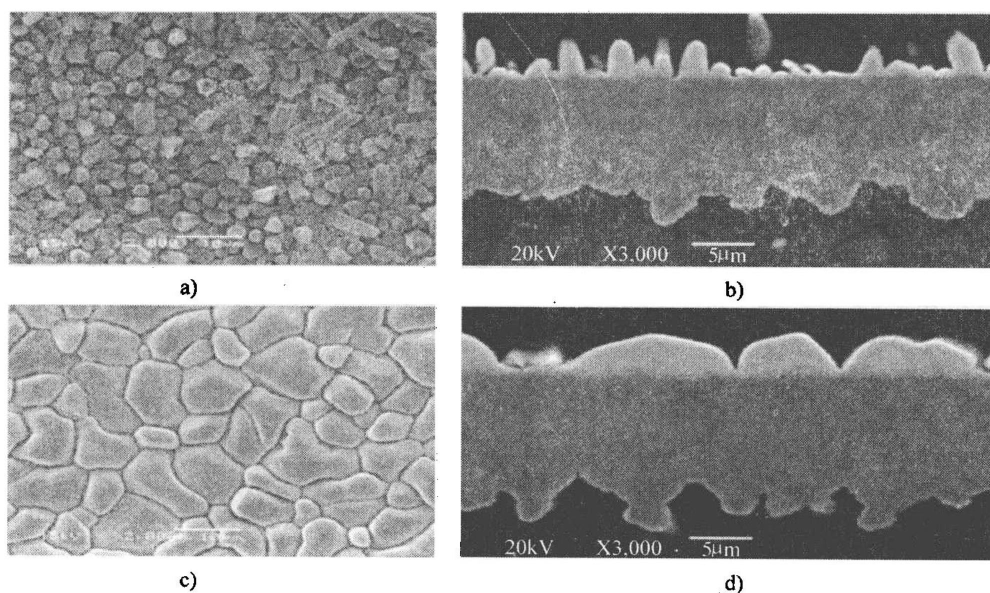


图 13.5　Sn3.0Ag0.5Cu 一次回流焊和四次回流焊后的金属间化合物的俯视图和横截面图
a）一次回流焊后金属间化合物的俯视图　b）一次回流焊后金属间化合物的横截面图
c）四次回流焊后金属间化合物的俯视图　d）四次回流焊后金属间化合物的横截面图

图 13.6 所示为利用 Sn3.0Ag0.03Co 焊料获得的金属间化合物。从图可知，与

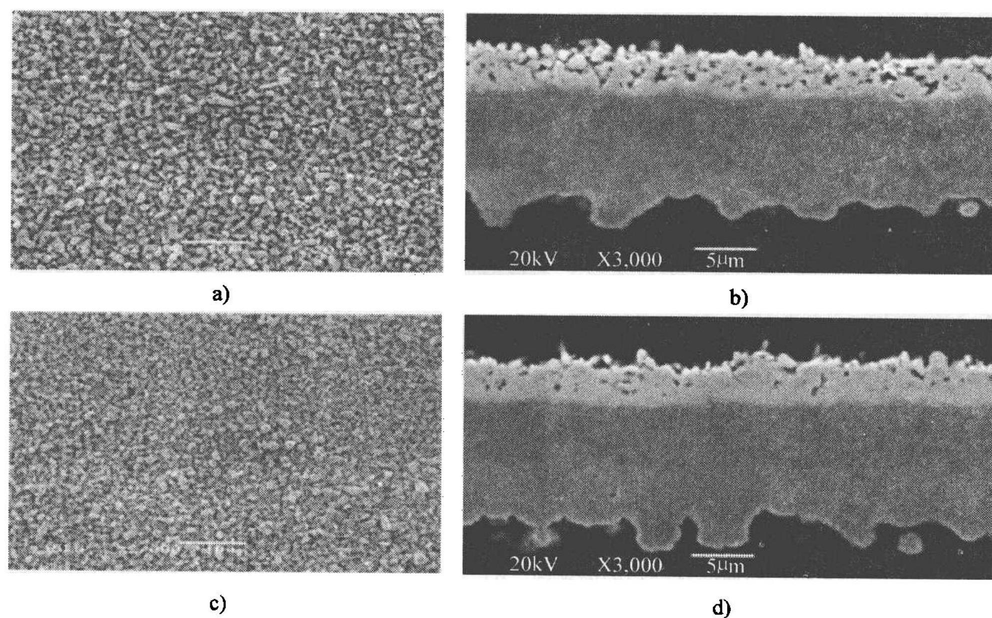


图 13.6　Sn3.0Ag0.03Co 一次回流焊和四次回流焊后的金属间化合物的俯视图和横截面图
a）一次回流焊后金属间化合物的俯视图　b）一次回流焊后金属间化合物的横截面图
c）四次回流焊后金属间化合物的俯视图　d）四次回流焊后金属间化合物的横截面图

Sn3.0Ag 中未添加纳米钴颗粒的情况相比，在 Sn3.0Ag 中添加纳米钴颗粒后，四次回流焊后金属间化合物的晶粒大小和厚度明显地减小了。

图 13.7 所示为利用 Sn3.0Ag0.3In 获得的金属间化合物。无论是否在 Sn3.0Ag 焊料添加铟，从一次回流焊到四次回流焊，金属间化合物的晶粒大小和厚度变化均没有明显的差别。因此，可以得出如下结论：在 Sn3.0Ag 中添加纳米铟纳米颗粒几乎不影响金属间化合物的晶粒大小和厚度。

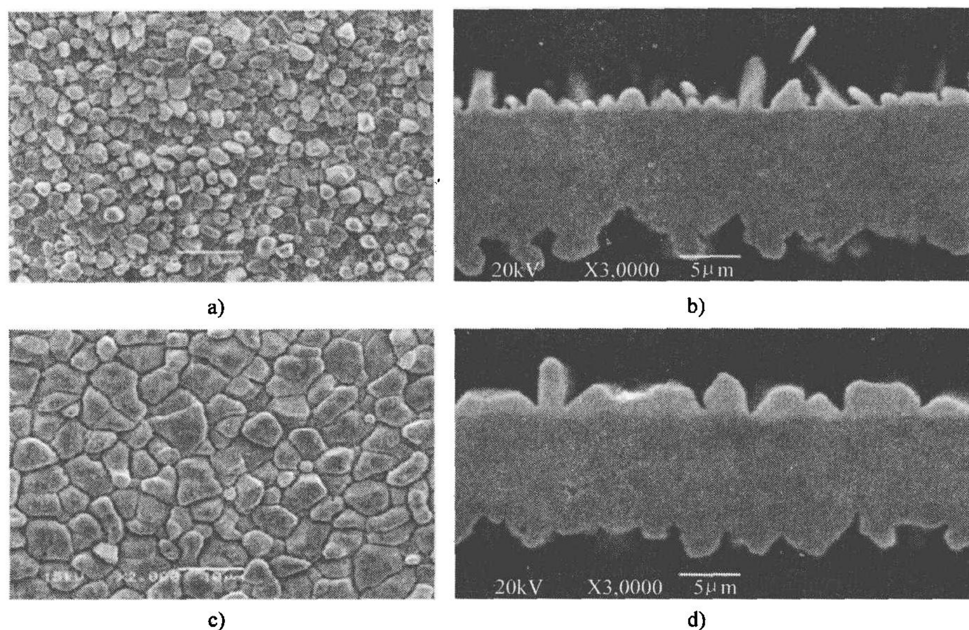


图 13.7　Sn3.0Ag0.3In 一次回流焊和四次回流焊后的金属间化合物的俯视图和横截面图
a）一次回流焊后金属间化合物的俯视图　b）一次回流焊后金属间化合物的横截面图
c）四次回流焊后金属间化合物的俯视图　d）四次回流焊后金属间化合物的横截面图

图 13.8 所示为利用 Sn3.0Ag0.3Sb 获得的金属间化合物。无锑 Sn3.0Ag 和添加有纳米锑纳米颗粒的 Sn3.0Ag 相比，从一次回流焊到四次回流焊，金属间化合物的晶粒大小和厚度变化没有明显的差别。因此，可以得出如下结论：在 Sn3.0Ag 添加纳米锑纳米颗粒几乎不影响金属间化合物的晶粒大小和厚度。

图 13.9 所示为利用 Sn3.0Ag0.1Zn 获得的金属间化合物。从一次回流焊到四次回流焊，无锌 Sn3.0Ag 和添加有纳米锌颗粒的 Sn3.0Ag 相比，金属间化合物的晶粒大小和厚度的变化没有明显的差别。和添加铝一样，可以观察到样品中有一些间隙的存在。这可能是由于锌氧化而形成的。因为锌很容易被氧化。可以从图片上看到，在 Sn3.0Ag 添加纳米锌颗粒几乎不影响金属间化合物的晶粒大小和厚度。

图 13.10 和图 13.11 所示分别为利用 Sn3.0Ag0.03P 和 Sn3.0Ag0.1Au 获得的金属间化合物。从一次回流焊到四次回流焊，金和磷并不能阻止金属间氧化物晶粒

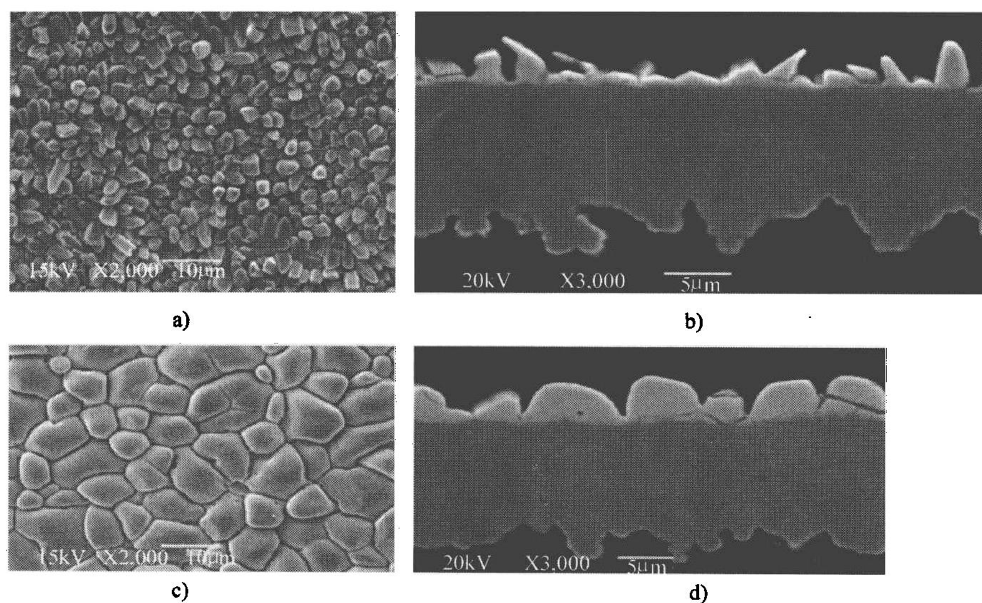


图 13.8 Sn3.0Ag0.3Sb 一次回流焊和四次回流焊后的金属间化合物的俯视图和横截面图
a）一次回流焊后金属间化合物的俯视图 b）一次回流焊后金属间化合物的横截面图
c）四次回流焊后金属间化合物的俯视图 d）四次回流焊后金属间化合物的横截面图

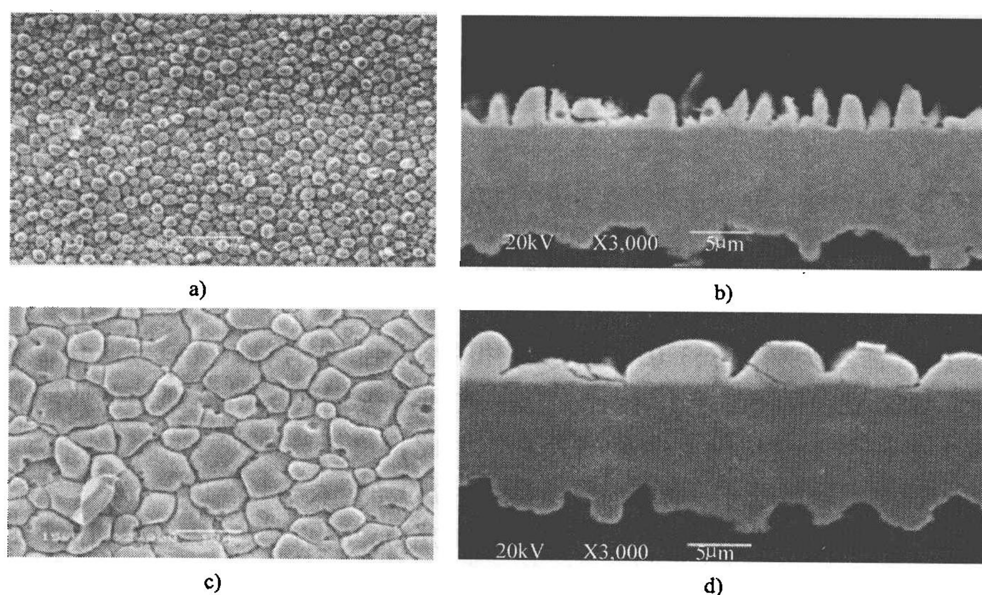


图 13.9 Sn3.0Ag0.1Zn 一次回流焊和四次回流焊后的金属间化合物的俯视图和横截面图
a）一次回流焊后金属间化合物的俯视图 b）一次回流焊后金属间化合物的横截面图
c）四次回流焊后金属间化合物的俯视图 d）四次回流焊后金属间化合物的横截面图

大小和厚度的增加。因此可知，在 Sn3.0Ag 添加纳米金或磷颗粒几乎不影响金属间化合物的晶粒大小和厚度。

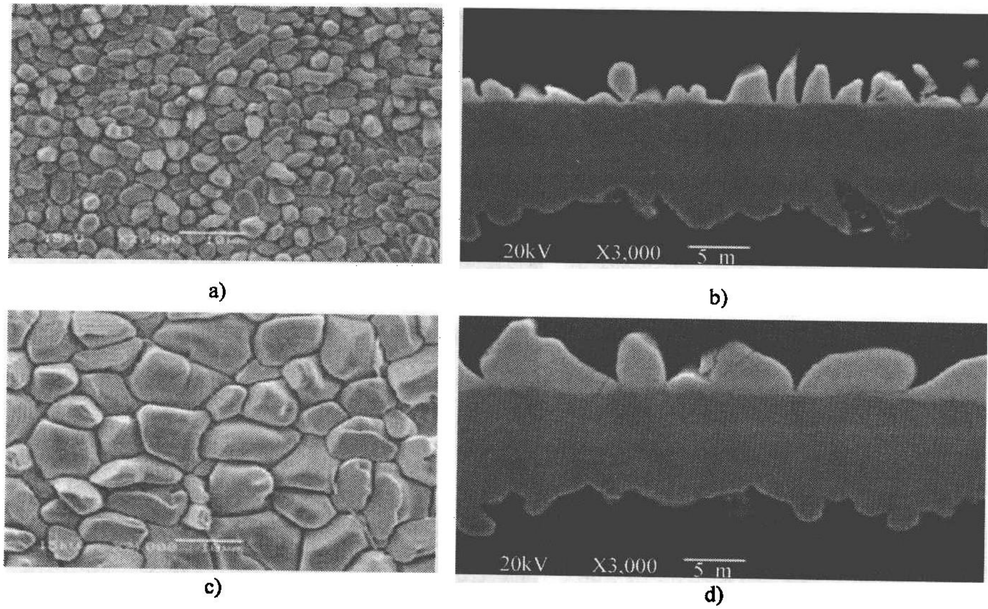


图 13.10　Sn3.0Ag0.03P 一次回流焊和四次回流焊后的金属间化合物的俯视图和横截面图
a）一次回流焊后金属间化合物的俯视图　b）一次回流焊后金属间化合物的横截面图
c）四次回流焊后金属间化合物的俯视图　d）四次回流焊后金属间化合物的横截面图

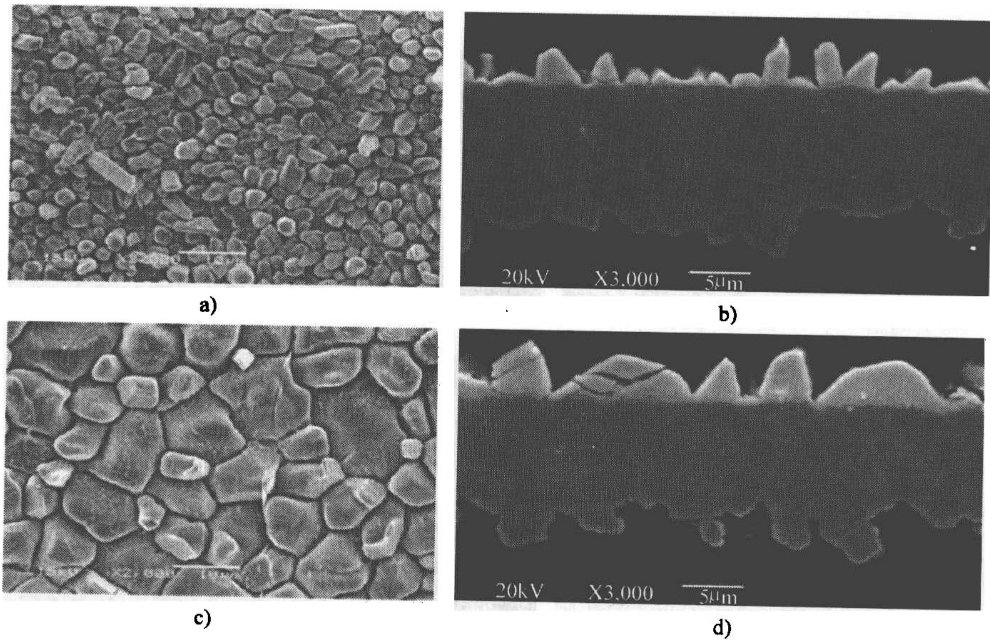
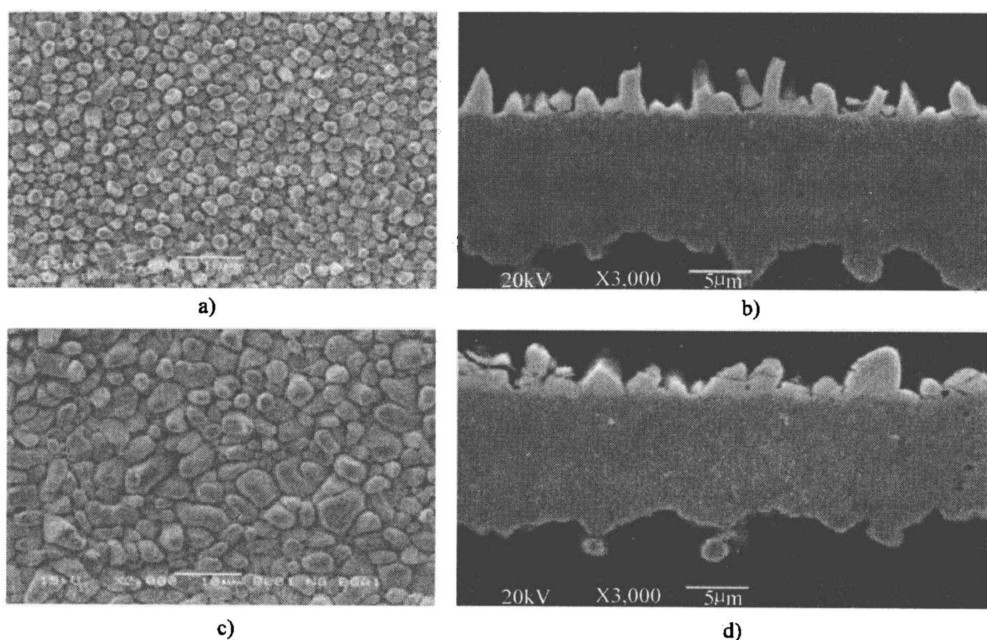


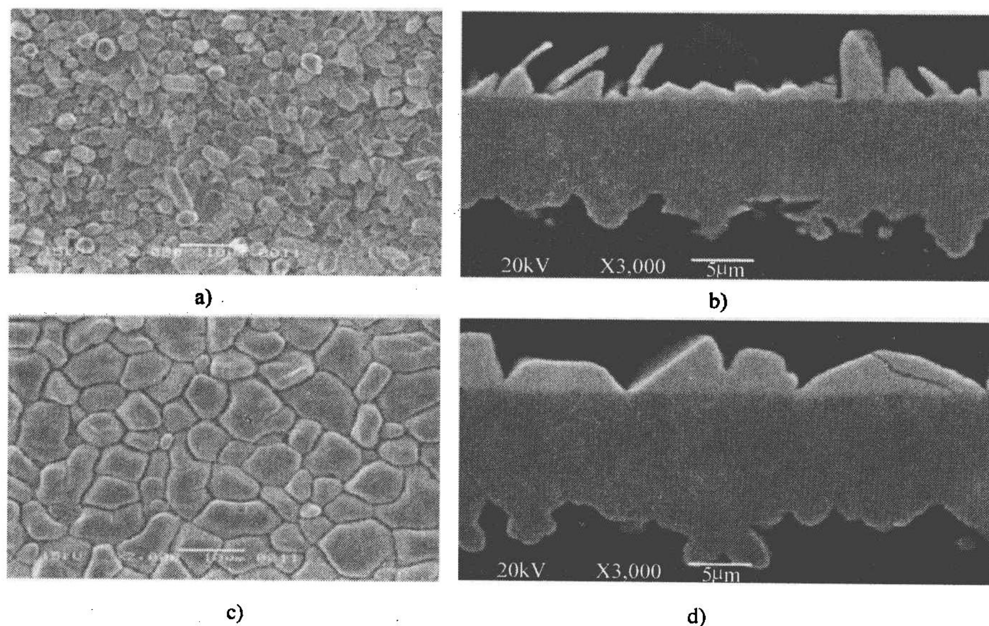
图 13.11　Sn3.0Ag0.1Au 一次回流焊和四次回流焊后的金属间化合物的俯视图和横截面图
a）一次回流焊后金属间化合物的俯视图　b）一次回流焊后金属间化合物的横截面图
c）四次回流焊后金属间化合物的俯视图　d）四次回流焊后金属间化合物的横截面图

图 13.12 和图 13.13 所示分别为利用 Sn3.0Ag0.05Pt 和 Sn3.0Ag0.05Ge 获得的



a) b) c) d)

图 13.12 Sn3.0Ag0.05Pt 一次回流焊和四次回流焊后的金属间化合物的俯视图和横截面图
a）一次回流焊后金属间化合物的俯视图 b）一次回流焊后金属间化合物的横截面图
c）四次回流焊后金属间化合物的俯视图 d）四次回流焊后金属间化合物的横截面图



a) b) c) d)

图 13.13 Sn3.0Ag0.05Ge 一次回流焊和四次回流焊后的金属间化合物的元素分析结果
a）一次回流焊后金属间化合物的俯视图 b）一次回流焊后金属间化合物的横截面图
c）四次回流焊后金属间化合物的俯视图 d）四次回流焊后金属间化合物的横截面图

金属间化合物。可以从图片上看到，与无铂颗粒情况相比，在四次回流焊后，添加到 Sn3.0Ag 中的纳米铂颗粒能够有效减小金属间氧化物晶粒大小和厚度。然而，从一次到四次回流焊中，锗并不能阻止金属间氧化物晶粒大小和厚度的增加。

表 13.1 概括了在 Sn3.0Ag 中添加纳米颗粒前后，样品金属间化合物的晶粒大小和厚度的比较结果，也显示了一次回流焊和四次回流焊后样品的金属间化合物的晶粒大小和厚度变化的比较。由该表可以得到，添加的镍、钴、铂可以有效地防止金属间化合物的晶粒大小和厚度的增大。

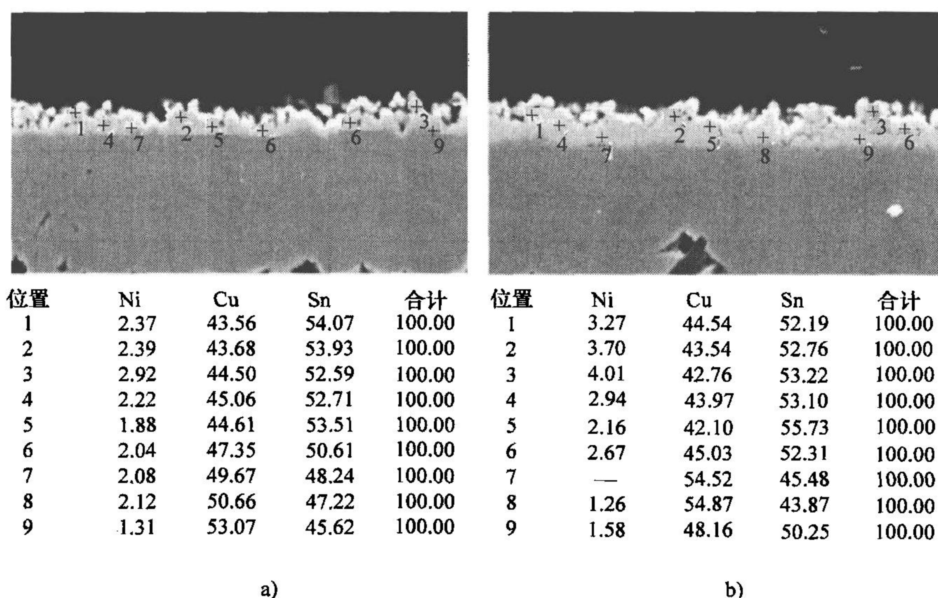
表 13.1 Sn3.0Ag 中添加纳米颗粒对其金属间化合物的影响的概括

纳米颗粒	Wt%	四次回流焊后 Sn3.0Ag 的 IMC		经过一次 ~ 四次回流焊 IMC 的变化	
		晶粒大小	厚度	晶粒大小	厚度
Ni	0.01	小	低	不大	不大
	0.02	小	低	小	小
	0.05	小	低	小	小
Cu	0.1	相同	相同	大	大
	0.3	相同	相同	大	大
	0.5	相同	相同	大	大
	0.1	相同	相同	大	大
	1	相同	相同	大	大
Co	0.01	小	低	不大	不大
	0.03	小	低	小	小
In	0.1	相同	相同	大	大
	0.2	相同	相同	大	大
	0.3	相同	相同	大	大
Sb	0.1	相同	相同	大	大
	0.3	相同	相同	大	大
	0.5	相同	相同	大	大
Zn	0.05	相同	相同	大	大
	0.1	相同	相同	大	大
P	0.03	相同	相同	大	大
Au	0.1	相同	相同	大	大
Ge	0.05	相同	相同	大	大
Pt	0.05	小	低	小	小
Al	0.05	相同	相同	大	大

13.3 纳米颗粒能溶解在金属间化合物中吗?

金属间化合物的元素分析可以用来研究在一次回流焊和四次回流焊后，纳米颗粒是否会溶解到金属间化合物中。试验中可以使用场发射电子枪扫描电镜（FE-SEM）来观察金属间化合物中的元素。

图 13.14 所示为 Sn3.0Ag0.03Ni 的金属间化合物的元素分析的结果（wt%），图 a 和图 b 所示分别是一次回流焊和四次回流焊后的元素分析的结果。可以得出，镍溶解在 Cu6Sn5 后形成（CuNi）6Sn5。在一次回流焊和四次回流焊后 Ni、Cu、Sn 的重量百分含量别为（1.3 ~2.9）:（43 ~53）:（45 ~54）和（1.2 ~4.0）:（42 ~54）:（43 ~55）。可以得到，四次回流焊后样品的金属间化合物中的镍的含量比一次回流焊后有所增加。



位置	Ni	Cu	Sn	合计
1	2.37	43.56	54.07	100.00
2	2.39	43.68	53.93	100.00
3	2.92	44.50	52.59	100.00
4	2.22	45.06	52.71	100.00
5	1.88	44.61	53.51	100.00
6	2.04	47.35	50.61	100.00
7	2.08	49.67	48.24	100.00
8	2.12	50.66	47.22	100.00
9	1.31	53.07	45.62	100.00

a)

位置	Ni	Cu	Sn	合计
1	3.27	44.54	52.19	100.00
2	3.70	43.54	52.76	100.00
3	4.01	42.76	53.22	100.00
4	2.94	43.97	53.10	100.00
5	2.16	42.10	55.73	100.00
6	2.67	45.03	52.31	100.00
7	—	54.52	45.48	100.00
8	1.26	54.87	43.87	100.00
9	1.58	48.16	50.25	100.00

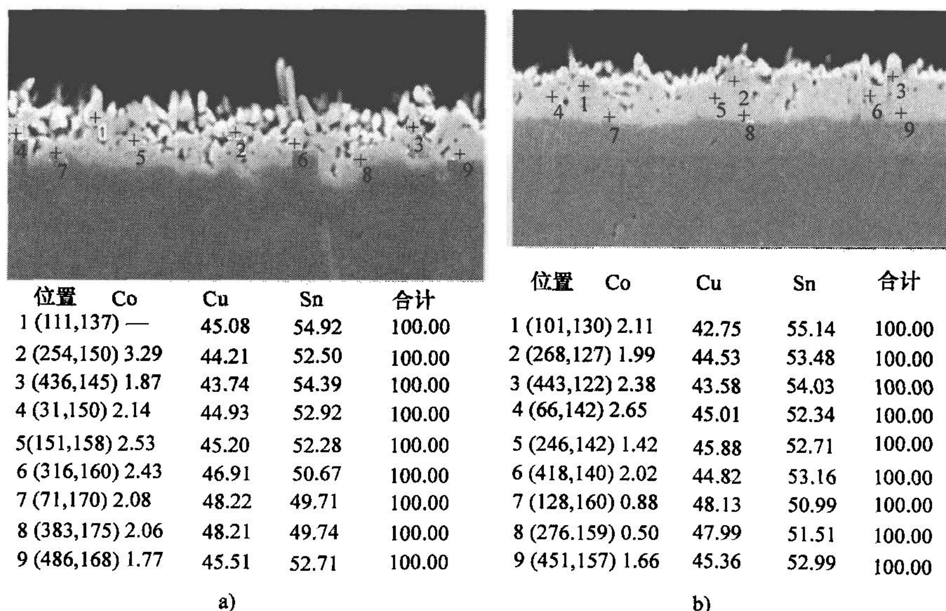
b)

图 13.14 Sn3.0Ag0.03Ni 的金属间化合物的元素分析结果（wt%）

a）一次回流焊后金属间化合物的元素分析结果 b）四次回流焊后金属间化合物的元素分析结果

图 13.15 所示为 Sn3.0Ag0.03Co 的金属间化合物的元素分析的结果（wt%），图 a 和图 b 所示的内容与前面提到的相同。当镍和钴溶解在 Cu6Sn5 后会形成（Cu-Co）6Sn5。一次回流焊和四次回流焊后 Co、Cu 和 Sn 的重量百分含量分别为（1.7 ~3.2）:（43 ~58）:（49 ~54）和（0.5 ~2.3）:（42 ~48）:（50 ~55）。而且样品的金属间化合物中钴的重量百分比比镍少。

图 13.16 所示为 Sn3.0Ag0.05Pt 的金属间化合物的元素分析的结果（wt%），图 a 和图 b 所示的内容与前面提到的相同。除了镍和钴之外，还可以在金属间化合



位置	Co	Cu	Sn	合计
1 (111,137)	—	45.08	54.92	100.00
2 (254,150)	3.29	44.21	52.50	100.00
3 (436,145)	1.87	43.74	54.39	100.00
4 (31,150)	2.14	44.93	52.92	100.00
5(151,158)	2.53	45.20	52.28	100.00
6 (316,160)	2.43	46.91	50.67	100.00
7 (71,170)	2.08	48.22	49.71	100.00
8 (383,175)	2.06	48.21	49.74	100.00
9 (486,168)	1.77	45.51	52.71	100.00

a)

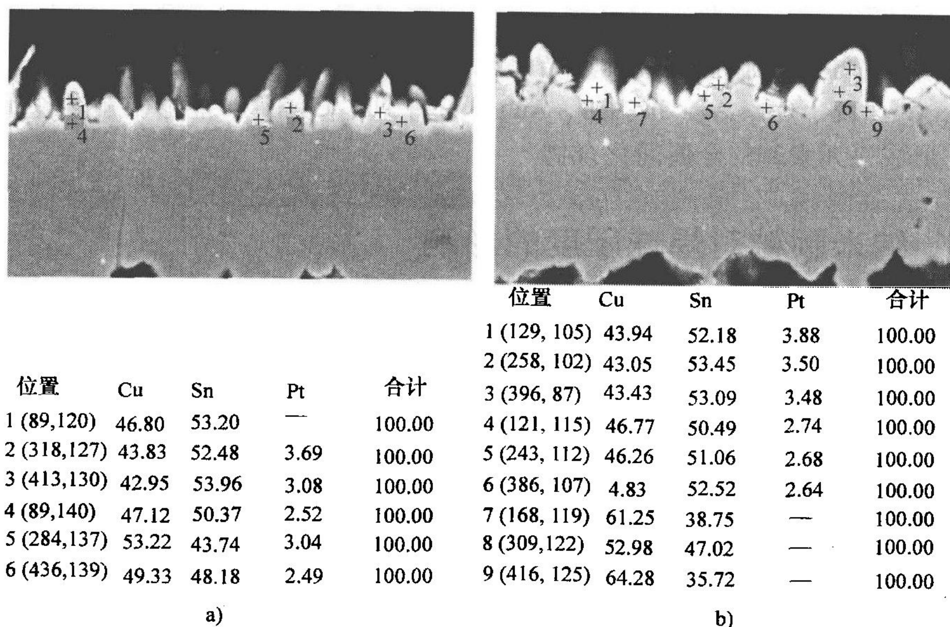
位置	Co	Cu	Sn	合计
1 (101,130)	2.11	42.75	55.14	100.00
2 (268,127)	1.99	44.53	53.48	100.00
3 (443,122)	2.38	43.58	54.03	100.00
4 (66,142)	2.65	45.01	52.34	100.00
5 (246,142)	1.42	45.88	52.71	100.00
6 (418,140)	2.02	44.82	53.16	100.00
7 (128,160)	0.88	48.13	50.99	100.00
8 (276.159)	0.50	47.99	51.51	100.00
9 (451,157)	1.66	45.36	52.99	100.00

b)

图 13.15　Sn3.0Ag0.03Co 的金属间化合物的元素分析结果（wt%）

a）一次回流焊后金属间化合物的元素分析结果　b）四次回流焊后金属间化合物的元素分析结果

物中观察到纳米铂。一次回流焊和四次回流焊后 Pt、Cu 和 Sn 的重量百分含量分别为（3.6）:（43～64）:（43～53）和（2.6～3.8）:（42～48）:（35～53）。



位置	Cu	Sn	Pt	合计
1 (89,120)	46.80	53.20	—	100.00
2 (318,127)	43.83	52.48	3.69	100.00
3 (413,130)	42.95	53.96	3.08	100.00
4 (89,140)	47.12	50.37	2.52	100.00
5 (284,137)	53.22	43.74	3.04	100.00
6 (436,139)	49.33	48.18	2.49	100.00

a)

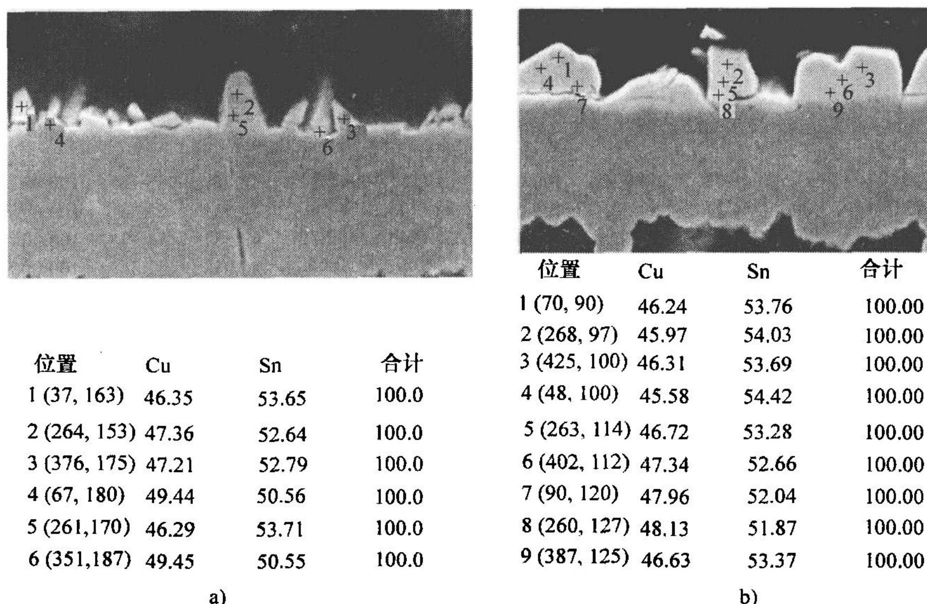
位置	Cu	Sn	Pt	合计
1 (129, 105)	43.94	52.18	3.88	100.00
2 (258, 102)	43.05	53.45	3.50	100.00
3 (396, 87)	43.43	53.09	3.48	100.00
4 (121, 115)	46.77	50.49	2.74	100.00
5 (243, 112)	46.26	51.06	2.68	100.00
6 (386, 107)	4.83	52.52	2.64	100.00
7 (168, 119)	61.25	38.75	—	100.00
8 (309,122)	52.98	47.02	—	100.00
9 (416, 125)	64.28	35.72	—	100.00

b)

图 13.16　Sn3.0Ag0.05Pt 的金属间化合物的元素分析结果（wt%）

a）一次回流焊后金属间化合物的元素分析结果　b）四次回流焊后金属间化合物的元素分析结果

图 13.17 所示为 Sn3.0Ag0.5Sb 的金属间化合物的元素分析的结果（wt%），图 a 和图 b 所示的内容与前面提到的相同。不像镍、钴和铂，纳米锑不能在金属间化合物中观察到。



位置	Cu	Sn	合计
1 (37, 163)	46.35	53.65	100.0
2 (264, 153)	47.36	52.64	100.0
3 (376, 175)	47.21	52.79	100.0
4 (67, 180)	49.44	50.56	100.0
5 (261,170)	46.29	53.71	100.0
6 (351,187)	49.45	50.55	100.0

a)

位置	Cu	Sn	合计
1 (70, 90)	46.24	53.76	100.00
2 (268, 97)	45.97	54.03	100.00
3 (425, 100)	46.31	53.69	100.00
4 (48, 100)	45.58	54.42	100.00
5 (263, 114)	46.72	53.28	100.00
6 (402, 112)	47.34	52.66	100.00
7 (90, 120)	47.96	52.04	100.00
8 (260, 127)	48.13	51.87	100.00
9 (387, 125)	46.63	53.37	100.00

b)

图 13.17 Sn3.0Ag0.5Sb 的金属间化合物的元素分析结果（wt%）

a）一次回流焊后金属间化合物的元素分析结果 b）四次回流焊后金属间化合物的元素分析结果

由场发射电子枪扫描电镜观察结果可得，在所有评估的元素中（Co、Ni、Pt、Al、P、Cu、Zn、Ge、Ag、In、Sb、Au），只有 Ni、Co 和 Pt 能够溶解在金属间化合物并形成三元素基的金属间化合物。

13.4 纳米颗粒对焊球硬度的影响

落振影响下大的焊料位移能提高跌落试验性能，这是由于大的焊料位移会减小金属间化合物的应力。焊球的硬度与焊球的位移有关，因此低硬度焊料（软焊料）会改善跌落试验性能。硬度实验可以用来研究在一次回流焊后和二次回流焊加上 100℃ 热老化处理（0、100h、200h）后，纳米颗粒是否能增加焊锡的硬度。

图 13.18 给出了在 Sn1.0Ag 焊料中填充纳米铜颗粒（重量百分含量为 0.01wt% ~0.07wt%）后焊料硬度（维氏硬度）的变化。实验用 Sn3.0Ag0.05Cu 作为参考焊料。Sn1.0Ag 的焊料硬度比 Sn3.0Ag 的要低。由于与没有加入的 Sn1.0Ag 相比，在 Sn1.0Ag 中加入重量百分含量为 0.01wt% ~0.07wt% 的 Cu 不增加焊料硬度，因此重量百分含量为 0.01wt% ~0.07wt% 的 Cu 不影响跌落试验中焊料位移。通过实验结果可以看出，在两次回流焊后再接着进行 100℃ 的热老化处理

后，焊料硬度相比一次回流焊后会下降。

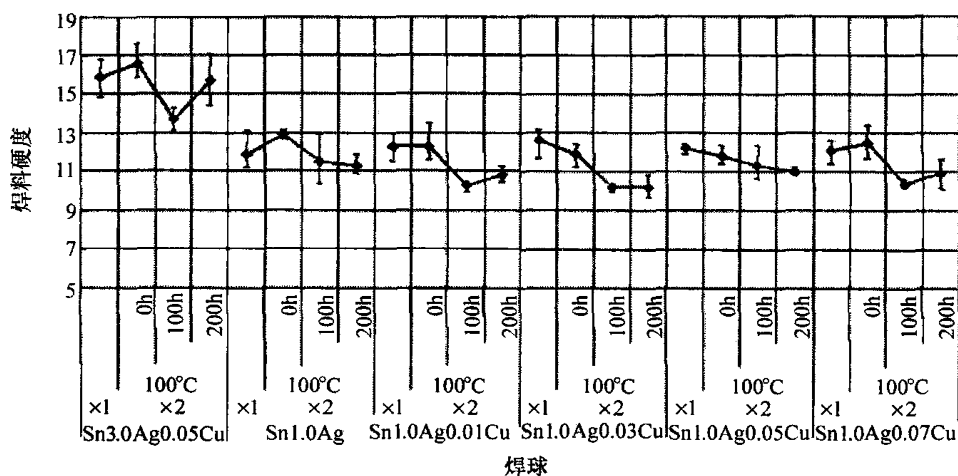


图 13.18 向 Sn1.0Ag 中填充纳米铜颗粒（0.01wt% ~0.07wt%）后的焊料硬度（维氏硬度）

图 13.19 给出了在 Sn1.0Ag 焊料中填充某些纳米颗粒（In、P、Sb、Co、Pt、P、Ni、Zn）后焊料硬度（维氏硬度）的变化。除了 Sb 和 Zn 之外，在 Sn1.0Ag 焊料中填充其他纳米颗粒不会影响焊料硬度。两次回流焊后填充有 Sb、P、Ni 和 Pt 的焊料硬度会增加。实验结果表明，在经过 100h 的温度为 100℃的热老化处理后，焊料硬度会增加。同时还得到，在经过 100h 的温度为 100℃的热老化处理后，大部分纳米颗粒都会使 Sn1.0Ag 焊料硬度都会增加。

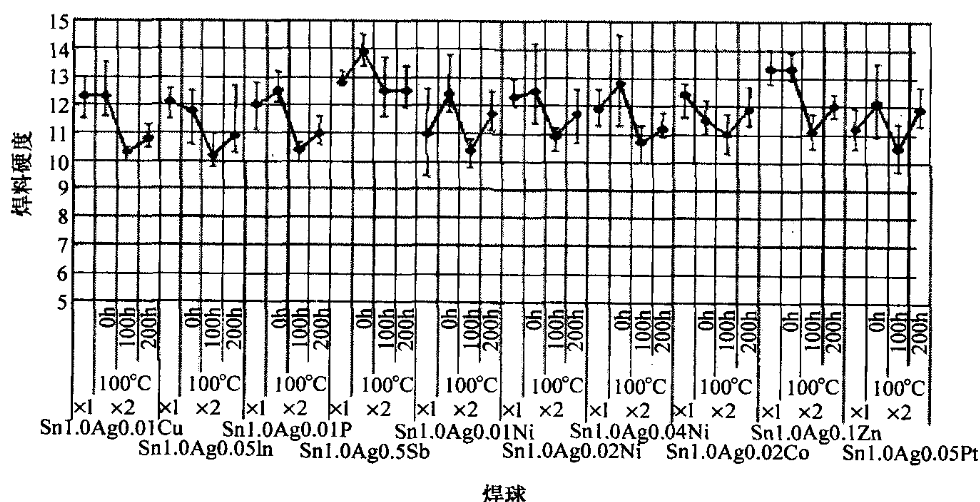


图 13.19 向 Sn1.0Ag 焊料中填充纳米颗粒（In，P，Sb，Co，Pt，P，Ni，Zn）后的焊料硬度（维氏硬度）

13.5　高冲击拉伸试验中金属间化合物的断裂

通过对 Sn-3Ag 基无铅焊料中 Co、Ni、Pt、Al、P、Cu、Zn、Ge、Ag、In、Sb 或 Au 等纳米颗粒进行评估，可以用来研究这些纳米颗粒是否会降低在高冲击拉伸试验中金属间化合物的断裂发生频率。

图 13.20 所示为高冲击拉伸测试。该测试使用了一台 Dage 4000 粘合力测试仪。测试中，需要用拉力钳夹住焊球后以 50mm/s 的速度向上拉。

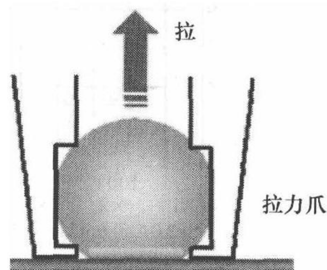


图 13.20　高冲击拉伸测试

图 13.21 所示为高冲击拉伸试验后样品断裂模式。模式 1 是焊盘断裂。模式 2 是焊球断裂。模式 3 是没有发生断裂，且焊锡变形导致了拉力钳的滑动。模式 4 是金属间化合物的断裂，其指出了这次试验中的失败（或称无用（Not Good，NG））。

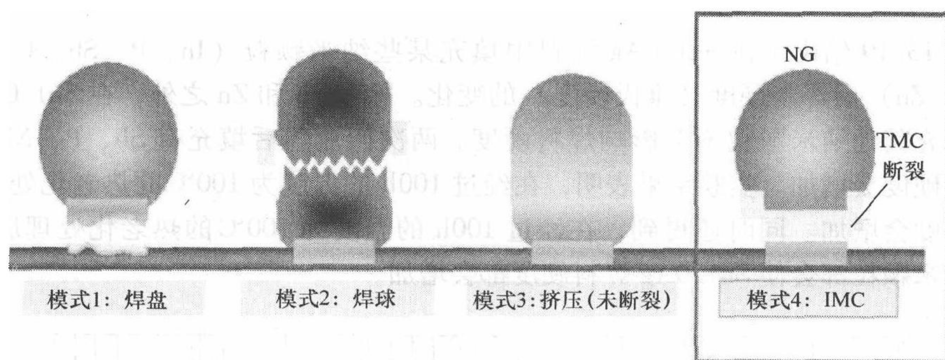


图 13.21　断裂模式

图 13.22 所示为添加 Cu（0wt% ~1.0wt%）、Co（0.01wt% ~0.03wt%）或 Ni（0.01wt% ~0.05wt%）的 Sn1.0Ag 在经过 100h 的温度为 100℃的热老化处理后，在高冲击拉伸试验中的拉伸强度和断裂模式。需要提醒的是，断裂模式相比断裂应力应更受关注。从曲线图中也可以看到，添加镍和钴后，焊料的金属间化合物断裂的发生频率比添加铜的低。

图 13.23 所示为添加了 Sb(0.1wt% ~0.5wt%)、In(0.1wt% ~0.3wt%)、Bi(0.1wt% ~ 0.3wt%)、Ge（0.03wt%）、Al（0.005wt%）、Pt（0.05wt%）或 Zn(0.05wt% ~0.1wt%）的 Sn1.0Ag 在经过 100h 的温度为 100℃的热老化处理后，在高冲击拉伸试验中的拉伸强度和断裂模式。实现结果显示，添加铂后，焊料的金属间化合物断裂的发生频率也会比添加铜的低。

根据断裂模式结果，可以明显得知，添加镍、钴和铂比添加其他纳米颗粒的焊

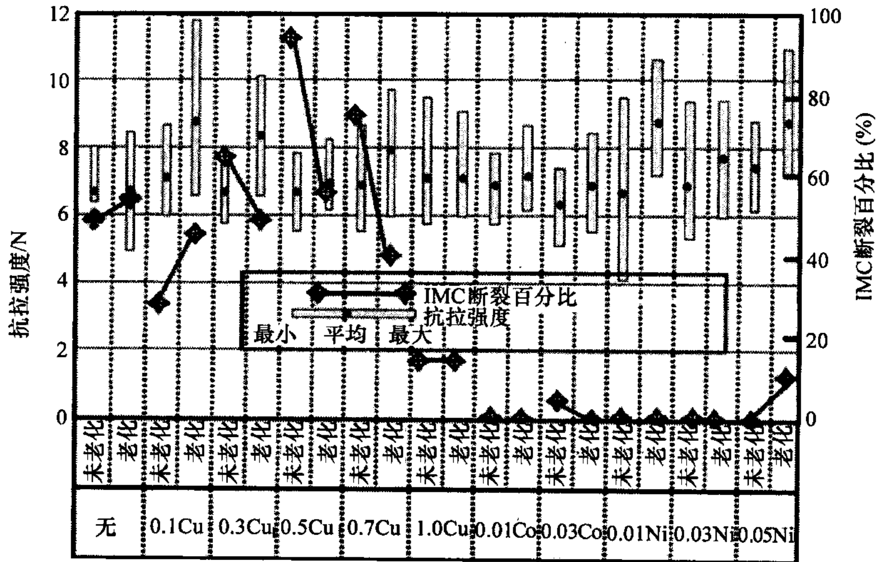


图 13.22　添加了 Cu（0wt% ~1.0wt%）、Co（0.01wt% ~0.03wt%）或 Ni（0.01wt% ~0.05wt%）的 Sn1.0Ag 在经过 100h 的温度为 100℃的热老化处理后，在高冲击拉伸试验中的抗拉强度和断裂模式

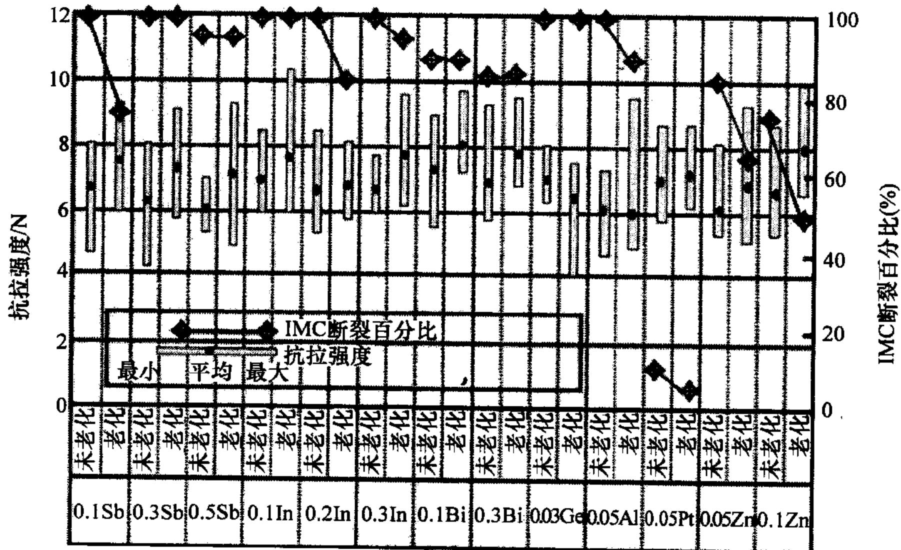


图 13.23　添加了 Sb（0.1wt% ~0.5wt%）、In（0.1wt% ~0.3wt%）、Bi（0.1wt% ~0.3wt%）、Ge（0.03wt%）、Al（0.005wt%）、Pt（0.05wt%）或 Zn（0.05wt% ~0.1wt%）的 Sn1.0Ag 在经过 100h 的温度为 100℃的热老化处理后，在高冲击拉伸试验中的抗拉强度和断裂模式

料的金属间化合物断裂的发生频率要更低。

13.6 纳米颗粒对跌落试验性能的影响

通过对 Sn-1.0Ag 系的无铅焊料中添加的 Co、Ni、Pt、Al、P、Cu、Zn、Ge、Ag、In、Sb 或 Au 等纳米颗粒进行评估，可以来研究这些颗粒的添加是否会改善跌落试验性能。

图 13.24 所示为跌落试验仪器（日本吉田精机（Yoshida-seiki）株式会社 HDST-230）。这里的封装部件包括一片 12mm × 12mm 的球栅阵列封装、一块 30mm × 120mm × 0.8mm 的 PCB，且板上有涂抹有机可焊性保护层（NSMD 型）的铜焊盘，以及一盒焊胶（SenjuM705-GRN360-K2V）。样品封装后还要放置 5 天才能进行跌落试验。需要检测菊花链的电阻，若链路的电阻超过初始状态的 1.5 倍，则该次实验失败。

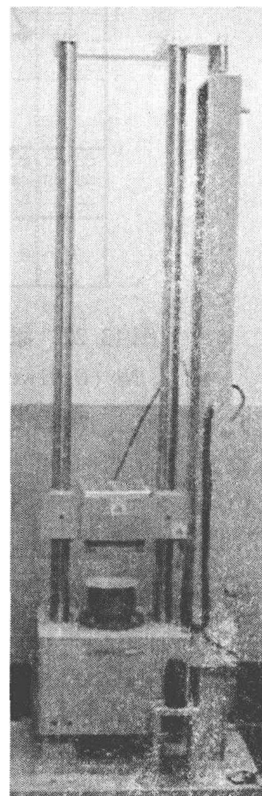


图 13.24 跌落试验仪

图 13.25 给出了跌落试验台的特征。PCB 两侧的固定螺钉被以 15cN · m 的转矩拧紧，同时样品的封装面向下。图 13.26 给出了跌落试验的加速过程（实验设定值为 1500Gal[⊖]）。

图 13.27 所示为 Sn1.0Ag 系的无铅焊料和参照焊料（Sn1.0Ag0.01Cu，SAC101）热老化处理前，跌落试验失败时的威布尔（Weibull）图。其中，Sn1.0Ag 系分别中添加了 0.02Ni、0.04N、0.02Co、0.5Sb、0.1Zn 或 0.05Pt 等纳米颗粒。实验温度为 100℃，时间为 100h。从图中可以看到，添加 Ni、Co 和 Pt 能明显改善样品的跌落试验性能。特别地，添加 0.02Ni、0.05Pt 和 0.02Co 的样品比添加 0.04Ni、0.5Sb 和 0.1Zn 的样品其跌落试验性能更好。

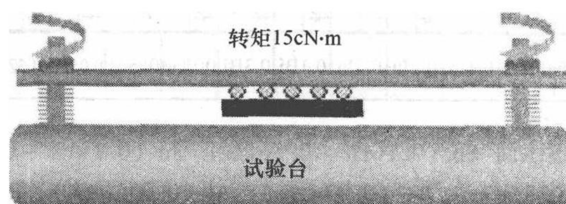


图 13.25 跌落试验台的特征

⊖ Gal：伽，加速度单位。1Gal = 0.01m/s^2。

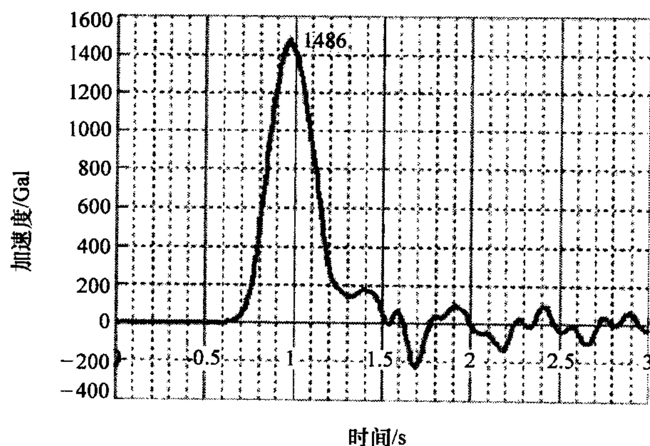


图 13.26　跌落加速过程

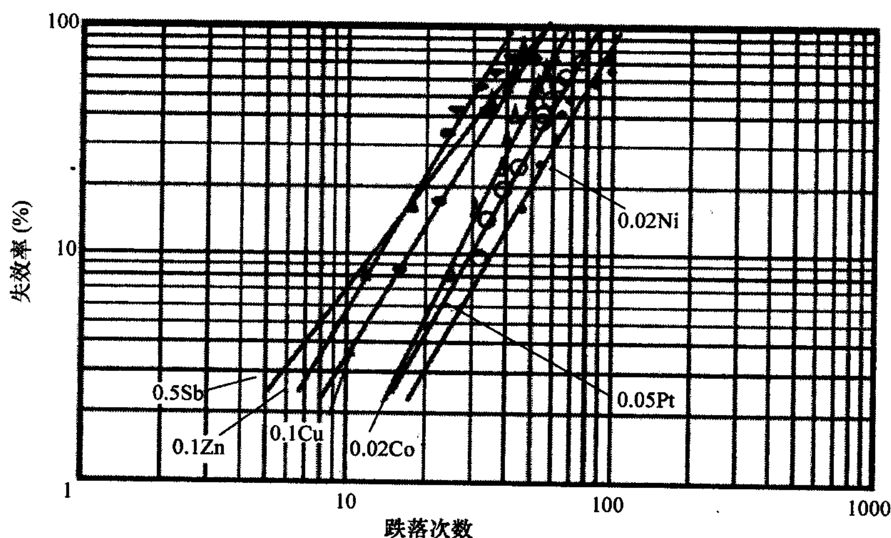


图 13.27　在进行温度为 100℃ 的热老化处理前样品的跌落试验失败时的威布尔图

图 13.28 所示为 Sn1.0Ag0.01Cu 系无铅焊料和参照焊料（Sn1.0Ag0.01Cu，SAC1）热老化处理后，跌落试验失败时的威布尔图。其中，Sn1.0Ag0.01Cu 中添加了 0.02Ni、0.04N、0.02Co、0.5Sb、0.1Zn 或 0.05Pt 等纳米颗粒，实验时间为 100h、温度为 100℃。

如果不经过热老化处理，添加 Ni、Co 和 Pt 能明显改善样品的跌落试验性能。特别地，添加 0.02Ni、0.05Pt 和 0.02Co 的样品比添加 0.04Ni、0.5Sb 和 0.1Zn 的样品的跌落试验性能更好。添加在周期表中位于 Cu 左边的过渡金属，如 Co、Ni、Pt，在一次回流焊和热老化处理后，是不会显著增加金属间化合物的厚度和晶粒的大小的。因此，SnAgX 焊料表现出更好的跌落试验性能（X 代表过渡金属，如 Co、Ni、Pt）。另一方面，当表 13.2 中的过渡金属（如 Co、Ni、Pt）或者典型金属

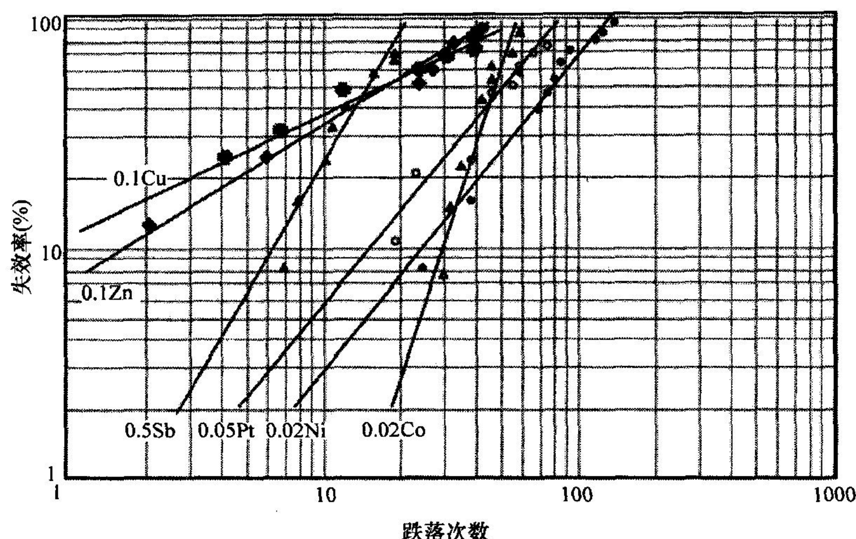


图 13.28 在进行温度为 100℃ 的热老化处理（100h）前样品的跌落试验失败时的威布尔图

（如 Al，In）或非金属（如在周期表中位于 Cu 的右边的 P、Ge、Sb 等）添加到 Sn-Ag 系焊料合金后，它们会在一次回流焊后增加金属间化合物的厚度和晶粒的大小。因此，SnAgY 焊料表现出较差的跌落试验性能（Y 代表 Cu、Ag、Au、Zn、Al、In、P、Ge、Sb）。

表 13.2 周期表和研究的纳米颗粒

Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Gs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

13.7 总结

通过对 Sn-3Ag 系无铅焊料添加 Co、Ni、Pt、Al、P、Cu、Zn、Ge、Ag、In、Sb 或 Au 后的评估，可以研究这些纳米颗粒是否会增加四次回流焊后的金属间化合物厚度和晶粒的大小。其中，添加 Co、Ni 或 Pt 的 Sn-3Ag 系无铅焊料在四次回流焊后，其金属间化合物的厚度和晶粒的大小不会显著地增加；而添加 Al、P、Cu、Zn、Ge、Ag、In、Sb 或 Au 的 Sn-3Ag 系无铅焊料，再四次回流焊后，金属间化合物的厚度和晶粒的大小会增加。金属间化合物的元素分析可以用来研究在一次回流

焊后和四次回流焊后，纳米颗粒是否溶解到金属间化合物中。其中，Co、Ni 和 Pt 会溶解到金属间化合物中；但在四次回流焊后，它们却不能显著增加金属间化合物的厚度和晶粒的大小。Al、P、Cu、Zn、Ge、Ag、In、Sb 或 Au 不会溶解到金属间化合物中，但在四次回流焊后它们能增加金属间化合物的厚度和晶粒的大小。落振影响下大的焊料位移会改善跌落试验性能。因为焊料硬度与焊球的位移有关，所以低焊料硬度的焊料（软焊料）的跌落试验性能会得到改善。因此，硬度的测试可以用来研究在经过一次回流焊后和四次回流焊后，再进行（0、100h、200h）温度为 100℃的热老化处理后，纳米颗粒是否能增加焊料硬度。Sn1.0Ag 系的无铅焊料比 Sn3.0Ag 系的焊料硬度要低。添加 Cu、In、Co，Ni 和 Pt 不会增加焊料硬度。通过评估 Sn-3Ag 系无铅焊料中添加的 Co、Ni、Pt、Al、P、Cu、Zn、Ge、Ag、In、Sb 或 Au 这些纳米颗粒，可以来研究在高冲击拉伸试验中，这些纳米颗粒是否能降低金属间化合物的断裂发生的频率。添加 Co、Ni 或 Pt 的 Sn3.0Ag 系的无铅焊料与添加 Al、P、Cu、Zn、Ge、Ag、In、Sb 或 Au 的相比，在高冲击拉伸试验中金属间化合物的断裂发生的频率会更低。通过评估 Sn-1.0Ag 系无铅焊料中添加的 Co、Ni、Pt、Al、P、Cu、Zn、Ge、Ag、In、Sb 或 Au 这些纳米颗粒，可以来研究这些纳米颗粒是否改善样品的跌落试验性能。添加 Co、Ni 和 Pt 会明显改善跌落试验性能。

添加过渡金属（如 Co、Ni 和 Pt，在周期表中位于 Cu 左边的）的 SnAg 系焊料合金在一次回流焊和热老化处理后，金属间化合物的厚度和晶粒的大小不会显著增加。因此，这些纳米颗粒相比于 Cu、Ag、Au、Zn、Al、In、P、Ge、Sb 更能改善跌落试验性能。

参考文献

1. Masazumi Amagai, Yoshitaka Toyoda, Takeshi Tashima, “High Solder Joint Reliability with Lead Free Solders,” Proceedings of the IEEE 53rd Electronic Components and Technology Conference, New Orleans, LA, 2003, pp. 317–322
2. Masazumi Amagai, Yoshitaka Toyoda, Tsukasa Ohnishi, Satoru Akita, “High Drop Test Reliability: Lead-Free Solders,” Proceedings of the IEEE 54th Electronic Components and Technology Conference, Las Vegas, NV, 2004, pp. 1304–1309.
3. Masazumi Amagai, “A Study of Nano Particles in SnAg Based Lead Free Solders,” Proceedings of the IEEE 56th Electronic Components and Technology Conference, San Diego, CA, 2006, pp. 1170–1190

第 14 章　用于细间距电子元器件的纳米底胶

Pradeep Lall，Saiful Islam，Guoyun Tian，Jeff Suhling，Darshan Shinde

14.1　简介

电子器件所处环境的温度发生变化时，电子封装材料的尺寸会发生变化。热机械循环载荷将导致器件内部产生应力，并破坏元器件间的互连结构。底部填充胶（简称“底胶”）能补偿芯片与印制电路板（PCB）间热膨胀系数（Coefficient of Thermal Expansion，CTE）的不匹配，并已作为一种补充的约束机制，用于提高倒装芯片器件和芯片级封装的可靠性。倒装芯片器件和芯片级封装的应用非常广泛，如手机与笔记本电脑等便携式电子消费品、隐藏型电子器件、微波应用装置、系统级封装（SiP）、高端工作站和其他高性能的电子装置。图 14.1 所示为一种底部填充的倒装芯片组件，芯片同印制电路板之间采用焊点连接。底胶布置在焊球的四周。底部填充技术已经发展到能满足集成电路芯片的特征尺寸减小和输入/输出（I/O）点数增加对连接提出的新要求。

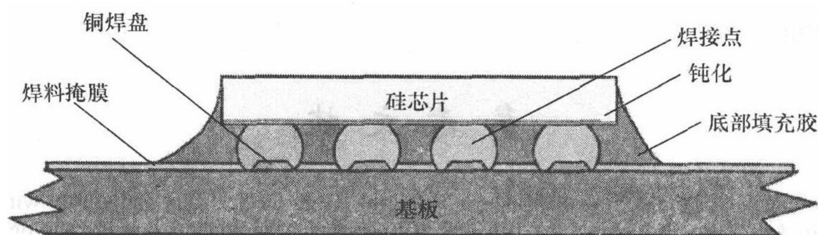


图 14.1　硅和印制电路板之间的底胶

14.2　纳米底胶材料的应用前景

毛细流动底胶的基础是底胶在已粘结的芯片和基底间间隙中的流动。这个过程一般比较缓慢，并且在底胶分散以后需要对封装进行分批固化处理。相对毛细流动底胶，无流底胶更有吸引力，因为它不需要在回流后进行分批固化处理，并由此减短了产品的生产周期。相反，无流底胶的固化是在回流过程中进行的。此外，无流底胶通常含有引流成分，因此在填充过程中无流底胶不需要涂覆，填充后也不需要

清洁。无流底胶大部分不含填充物或者填充物量非常少，这是因为填充物会干扰焊点的形成。

环氧树脂是底胶中常用的一种物质，因为除了其物理和电气性能外，它还有抗腐蚀和粘附性强等优良的特性。然而，环氧树脂本身拥有高的热膨胀系数（CTE）（$>80\times10^{-6}/℃$），因此它们并不能满足良好底胶材料的首要需求。正是基于这个原因，人们在环氧树脂中加入填充颗粒以便减小这种粘结剂的热膨胀系数。常用的填充颗粒有二氧化硅和陶瓷。市场上的环氧树脂包含有微米级的填充颗粒。而无流底胶大部分是没有填充物或者填充物量非常少，这是因为微米级的填充颗粒会干扰焊接互连工艺[1,2]。因为无流底胶中填充物的含量低，所以无流底胶的热膨胀系数比毛细流动底胶高。

与微米级颗粒不同，纳米二氧化硅颗粒在底胶的形成过程中不会形成沉淀，也不会干扰连接焊点的形成。而它却能同微米级二氧化硅颗粒一样提高底胶的模量并降低其热膨胀系数。此外，在不影响焊接接头电阻的情况下，底胶中纳米二氧化硅颗粒的允许含量比微米级二氧化硅颗粒更高，因此能更好地控制底胶的特性。底胶的配方包括填充颗粒的体积分数、大小、分布和材料特性等，都会影响底胶的弹性模量、热膨胀系数和机械变形行为，并决定倒装芯片装置的热机械可靠性。

14.3　纳米颗粒制备

纳米颗粒制备技术主要分为四大类，即蒸气冷凝[3]、化学合成[4]、固态加工[5]和超临界流体（SCF）[5]。下面对各种工艺技术进行简要地描述。

14.3.1　蒸气冷凝

这种方法用于制备金属纳米颗粒和金属氧化物陶瓷纳米颗粒。固态金属蒸发后快速冷凝形成粉末状纳米团簇。金属的蒸发可以采用多种途径实现，如爆丝技术、流动液体真空蒸发和化学气相沉积（Chemical Vapor Deposition，CVD）。

在爆丝技术中，在金属线的表面施加高能量的电弧来撞击或者蒸发出原子簇。这些原子簇在惰性气体中冷凝成纳米尺度颗粒[6]。运行流体真空蒸发这一方法使用了在旋转的桶面上一层相对粘的材料薄膜、油或者聚合物。整个装置的内部是真空环境，且所需要的金属通过蒸发或者喷洒进入真空中[7]。化学气相沉积技术利用了一种物质的两种状态——气态和液态，气态和液态下的同一种物质都被放入反应室。其形成颗粒的形状和尺寸取决于气-液比例、气体进入反应室的顺序、附加液体、加热持续时间等参数[8]。

原子蒸气所进入的环境介质会影响所形成颗粒的性质和尺寸。比如，在形成金属纳米颗粒时惰性气体用于避免金属的氧化，而活性氧则用于制造金属氧化陶瓷颗粒。这种方法的主要优点是低污染。颗粒的尺寸可通过调节温度、气体环境和蒸发

速率等参数控制。

14.3.2 化学合成

使用最为广泛的化学合成技术包括在不同反应物组成的液体介质中生长纳米颗粒。与蒸气冷凝技术相比，化学合成技术能更好地控制颗粒的最终形状。可通过如下两种手段控制颗粒的最终大小：在颗粒达到理想大小时停止生成过程，或选择恰当的化学反应物，这些反应物须能够反应生成稳定的颗粒，且颗粒达到一定大小后会停止生长[4]。

14.3.3 固态工艺

磨削和磨粉工艺可用于制造纳米颗粒[9]。铣削材料、球磨时间和环境介质会影响所生成纳米颗粒的特性。小珠研磨机用来将粗颗粒磨细至纳米级。小珠磨机通过运动的小珠之间的冲击力和剪切力来研磨悬浮固体颗粒。研磨极细的颗粒时，所用研磨小珠的大小为 70 ~ 125μm。这种工艺的局限：因为处理这么微小的小珠比较困难，如在收集纳米颗粒后把小珠从悬浮液中分离开来，将小珠加入机器中以及从机器中取出小珠等，这种能连续应用小珠的工业设备尚未获得广泛的认识和认可。

14.3.4 超临界流体

超临界流体用作金属纳米颗粒生长的介质[10]。超临界流体沉降过程所产生的纳米颗粒粒度分布较窄。当气体的温度和压力分别处于临界温度（T_c）和临界温度（P_c）以上时，气体就会成为临界流体。因为 CO_2 的临界条件比较适中（T_c = 31℃，P_c = 73Bar），所以它通常被用作纳米颗粒制备的超临界流体。此外，CO_2 还具有廉价、无毒、无腐蚀、不易燃、不易爆等优点。

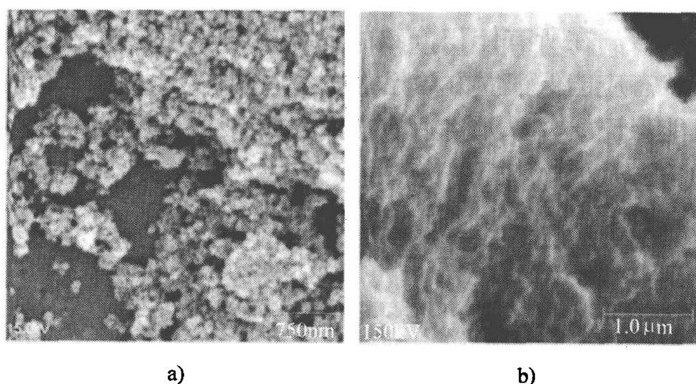
14.4 底胶的表面改性

为了改善填充纳米二氧化硅无流底胶的流变特性，二氧化硅颗粒表面使用硅烷偶联剂处理[11]。处理后，纳米级二氧化硅颗粒大部分表面覆盖有硅羟基团。纳米二氧化硅颗粒的这种亲水表面不能与树脂很好地融合，因此二氧化硅不能被树脂很好地润湿。相反，带有亲水表面的二氧化硅颗粒很容易通过氢键相互结合，并形成不规则的集聚体。这些二氧化硅集聚体会在环氧树脂基体中形成网状结构，并将液态环氧树脂封闭在网状结构的间隙中，因此这会影响复合底胶的流动性，并且随着二氧化硅填料含量的增加，底胶的粘度也会显著地增加。无流底胶的高粘度会导致底胶的分散变得困难，而且会阻止焊料回流过程中芯片的倒塌和焊点的形成。同样，二氧化硅集聚体的存在降低了底胶中填充物的允许最大含量，从而导致底胶的

热机械性能下降。

为了减少底胶的粘度并增加填充物的含量，有必要减少二氧化硅颗粒的集聚程度。对于纳米级填充颗粒，机械搅拌和分散加工方法，如高速剪切或研磨，都不能有效地分散这些颗粒集聚体，因为使颗粒保持集聚状态的静电力强于速度梯度产生的剪切力。在这种情况下，有必要通过纳米颗粒表面的化学处理，来确保环氧树脂中纳米二氧化硅颗粒具有较好的分散度和相容性。

硅烷偶联剂常用于处理填充物二氧化硅，是因为它具有独特的双功能基团结构，一端能跟二氧化硅表面的硅羟基团连接，另一端同环氧树脂相容。这一表面改性过程可以描述为，在极性介质中硅烷偶联剂与二氧化硅表面之间发生水解和缩合反应。硅烷同二氧化硅表面的结合使得二氧化硅表面不存在单独的硅羟基，并将其疏水性表面变为亲水性表面。表面处理的理想效果是减少纳米二氧化硅颗粒间的相互作用，从而使环氧树脂中的纳米二氧化硅颗粒分布均匀。图 14.2a 所示为未经过硅烷偶联剂处理时纳米二氧化硅颗粒所形成的大型集聚体，图 14.2b 所示为经过硅烷偶联剂处理后的纳米二氧化硅颗粒。



a)　　　　　　b)

图 14.2　纳米二氧化硅复合底胶的扫描式电子显微镜图[12]

a）未处理　b）处理后

14.5　性能设计的计算技术

对于具有理想热机械特性的底胶而言，其配方能能够显著地影响细间距组件的可靠性。本节讨论纳米二氧化硅复合底胶的可靠性，也论述其特性预测的方法学。本节给出了多个模型，用于预测底胶的特性[13,14]。这些模型的基础都是底胶成分的特性，并能够预测统计学各向同性复合底胶的等效特性参数，球状填充物颗粒随机分布于这些各向同性复合底胶中。Drugan 的研究[15,16]显示代表体积单元（Representative Volume Element，RVE）法是一种预测弹性复合材料特性的有效技术。Segurado 和 Llorca[17]也证明了，基于改进型随机顺序吸附算法（RSA）的代表体积

单元法（RVE）是一种预测底胶等效特性的可靠途径。Lall 等人[13,14]使用与 RSA 相似的算法为纳米填充物含量为 38% 的底胶建立了统计学各向同性的立方单元格。人们分析了所建立的晶胞；并在隐式有限单元中使用代表体积法计算了底胶的弹性模量和热膨胀系数。

14.5.1 立方单元格的建立

纳米底胶的弹性模量和热膨胀系数可通过立方单元格的隐式有限单元模型来预测。底胶的立方单元格（简称为“立方体”）是通过球形填充颗粒在环氧树脂基体中的随机分布而产生。立方单元格的体积是 L^3，N 是单元格中颗粒的总数，r 是球状填充颗粒的半径。立方单元格中填充颗粒的体积分数 γ 取决于填充颗粒体积占立方单元格体积的比例，有

$$\gamma = \frac{N\left(\frac{\pi}{4}r^3\right)}{L^3} \tag{14.1}$$

在满足立方体单元边长 L 的要求下，改变球粒的数目 N 能控制立方单元格中填充颗粒的体积分数。在所有体积分数的分析中，球形颗粒的半径 r 保持为定值。填充颗粒的分布状态应能保证立方单元格的各向同性，即立方单元格的特性在各方向上相同，并且能保证立方单元格适宜于采用有限元网格建模。基于改进型随机连续吸附算法（RSA）的算法用于产生底胶中纳米二氧化硅颗粒的随机中心坐标[17]。在这个算法中，颗粒的所有可接受随机坐标（$\gamma = 0 \sim 0.25$）均满足以下条件：

（1）如果颗粒表面和立方单元格表面接触或者非常接近，这可能导致无法划分有限元网格或者所建立的有限单元网格是扭曲的，甚至根本不能划分网格。为了避免上述情况的发生，立方体中的颗粒必须同立方体表面保持一个最小距离 d_2。

$$d_2 = r + 0.1r \tag{14.2}$$

为了满足以上条件，第 i 个颗粒的中心坐标必须通过以下检查。

$$x_j^i \geq d_2; \quad j = 1, 2, 3$$
$$|x_j^i - L| \geq d_2 \quad j = 1, 2, 3 \tag{14.3}$$

（2）如果相邻的两个颗粒相互重叠，则这违背刚性球体的条件。此外相邻的两颗粒也不能相互接触。为了满足这个条件，第 i 个颗粒的中心坐标必须通过以下检查：

$$d_1 = 2.07r \tag{14.4}$$

$$\|(\vec{x}^i - \vec{x}^j)\| \geq d_2 \quad k = 1, \cdots, (i-1) \tag{14.5}$$

改进型 RSA 法所能实现的体积分数高于 $\gamma = 0.25$。当立方体单元格的体积分数位于 $0 \sim 0.25$ 时，所有的填充颗粒都在单元格内部，且无颗粒同立方体的外表面重叠。对于体积分数大于 0.25 的立方体单元格，填充颗粒被允许与立方体的边界面

重叠。如果有任何颗粒同立方体表面重叠，在立方体外面的颗粒部分被细心地划分为几个部分，并将划分好的部分复制到该表面相对面的合适位置处（颗粒物依然在晶胞的内部）。首先，通过上述的两个条件产生填充颗粒体积分数小于0.25 的立方体单元格，然后在保持球体颗粒尺寸不变的情况下压缩单元格的尺寸。在晶胞尺寸压缩的整个过程中，球体颗粒的尺寸和数目保持不变，但是因为晶胞的尺寸减小了，所以填充颗粒的体积分数会更高。首先，采用一个用户自定义的收缩因子 $C_f(<1)$ 与立方体的边长 L 相乘来压缩立方体的边长。压缩后的立方体边长表示为

$$L_n = c_f L \tag{14.6}$$

第 i 个颗粒压缩前的中心坐标为 $\vec{x}^i$，压缩后这个颗粒物的新位置为 $\vec{x}_n^i$，即

$$\vec{x}_n^i = \vec{x}^i c_f \tag{14.7}$$

颗粒移动后，允许它们同立方体表面重叠，但是颗粒的中心不允许在立方体以外。如果第 i 颗粒的新坐标 $\vec{x}_n^i$落到立方体的外面，则它将被移回到立方体内，并被放置在立方体表面和另一个平面之间的任意位置，这个平面与立方体表面相距 $(r-a)$。其中，α 为用户自定的常数，且 $\alpha>0.1r$。如果颗粒物的中心与立方体表面的距离为 r，则颗粒物表面会与立方体表面接触，这使得网格划分无法进行。如果第 i 个颗粒的新坐标 $\vec{x}_n^i$位于立方体内部，且处于立方体表面和与表面间距为 r 的平面之间，则它将被移到立方体表面和与表面向内距离为 $(r-a)$ 处之间的任意位置。其中，α 为用户自定义的常数，并且 $\alpha>0.1r$。如果颗粒的新位置同之前可接受的位置重叠，则它将以任意方向移动至一任意新位置。新的位置表示为

$$\vec{x}_n^i = \vec{x}_n^i \pm \beta \tag{14.8}$$

式中，β 为一小随机数。β 越小能确保越快的收敛。仅当满足以上提到的所有条件时，颗粒物的新位置才会被接受。由于 RSA 算法涉及随机移动和随机定位，每一次迭代未必能产生可接受的颗粒分布。这个算法会计算迭代的次数，如果迭代的次数超过了一定的数目，程序的运行会终止。

14.5.2 立方体单元格的各向同性

一旦建立了有效的填充颗粒分布，这个 RSA 算法就会计算颗粒的重心和转动惯量。这些计算用于检查颗粒的分布是否能保证单元格的各向同性。如果在一个分布下，填充颗粒的整体重心位置在 0.5L 附近，那么这个分布是接受的。如果颗粒的分布均匀，那么填充纳米颗粒的转动惯量在三个坐标轴方向上相同。图 14.3 所示为填充颗粒的体积分数不同时可接受分布下颗粒整体重心的坐标值。表 14.1 列出填充颗粒的体积分数不同时可接受分布下所有颗粒的转动惯量值。在几乎所有情况下，三个坐标轴方向的转动惯量值都非常接近。这表明该算法所生成的立方体单元格在各个方向上具有相同的性质。

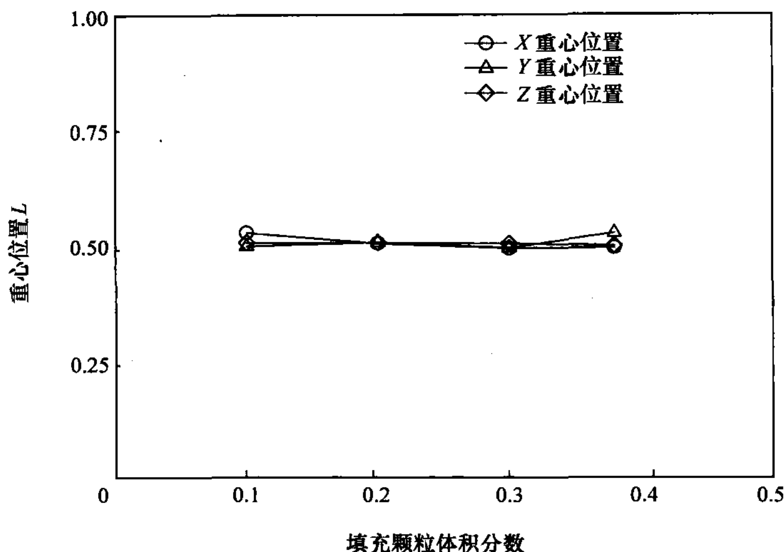


图 14.3　可接受分布下纳米颗粒的重心位置

表 14.1　可接受分布下纳米颗粒的转动惯量值

填充颗粒体积分数	轴 1 上的转动惯量	轴 2 上的转动惯量	轴 3 上的转动惯量
0.10	100，105.25	85，311.77	86，064.94
0.20	208，298.14	195，363.03	210，952.10
0.25	278，355.74	259，266.68	254，355.15
0.38	168，768.24	179，810.48	186，470.79

14.5.3　填料分布的随机性

径向分布函数描述任意颗粒周围的填充颗粒平均分布情况。为了计算径向分布函数，在一个任意指定的颗粒的周围，绘制间距为固定值 Δr 的一系列同心球体。填充颗粒分布的随机性用于保证颗粒物分布没有周期性。为此，给出了填充颗粒重心的径向分布函数 $g(r)$[18,19]。该函数表示为

$$g(r)=\frac{n(r)}{\rho 4\pi r^2\Delta r} \tag{14.9}$$

式中，$g(r)$ 为径向分布函数；$n(r)$ 为在距离指定颗粒 r 处、厚度为 Δr 的球壳内填充颗粒的平均数量；ρ 为原子的平均密度。图 14.4 所示为填充颗粒体积分数为 0.2 时径向分布函数 $g(r)$。由图可知，径向分布函数的极大值点和极小值点很少出现，因此颗粒物分布不是周期性的。

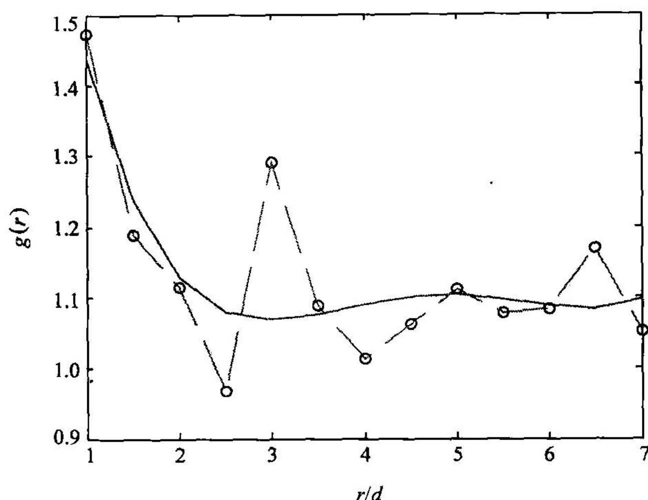


图 14.4 径向分布函数

14.6 立方体单元格的有限元模型

Lall 等人[13,14]建立了立方体单元格的有限元模型，以便预测纳米底胶的热膨胀系数和弹性模量。在这些模型中，环氧树脂立方体中含有球状的二氧化硅填充颗粒；环氧树脂立方体的边长等于立方体单元格算法中立方体的边长；填充颗粒通过该算法所获得的颗粒中心坐标和颗粒半径来生成。对于填充物体积分数大于0.25 的模型，在立方体外面的颗粒部分被细心的划分为几块，并被复制到该表面相对面的合适位置处（颗粒依然在立方体内部）。几何模型采用 8 节点四面体来进行划分网格。图 14.5 ~ 图 14.7 所示为立方体单元格和填充物分布的代表性模型。图 14.8 所示为有限元模型中划分网格的一个例子。图 14.9 所示为体积分数 $\gamma=0.38$ 时填充颗粒的各向同性分布状况。表 14.2 给出了环氧树脂基体和纳米二氧化硅填充颗粒的材料特性。

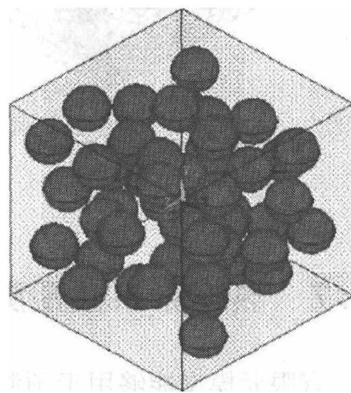


图 14.5 填料分布的等轴视图（$\gamma=0.2$）

表 14.2 环氧树脂基体和纳米二氧化硅填充颗粒的材料特性

	弹性模量/GPa	泊松比（横向变形系数）	CTE/($\times10^{-6}$/℃)
纳米二氧化硅填充颗粒	77.8	0.19	0.5
环氧树脂基体	2.5	0.40	62.46

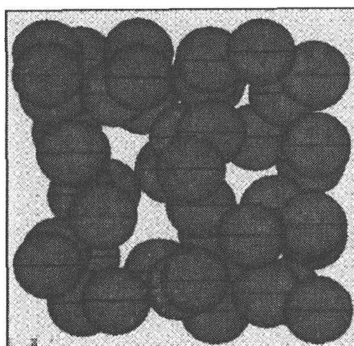


图 14.6 填料分布的正视图（$\gamma=0.2$）

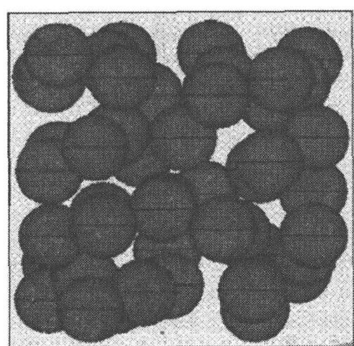


图 14.7 填料分布的侧视图（$\gamma=0.2$）

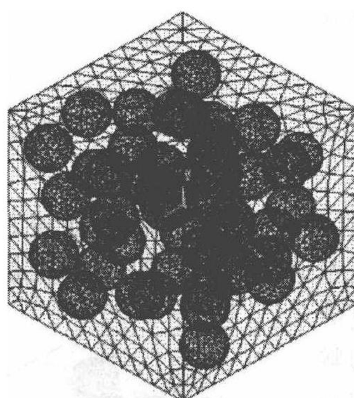


图 14.8 有限元网格划分（$\gamma=0.2$）

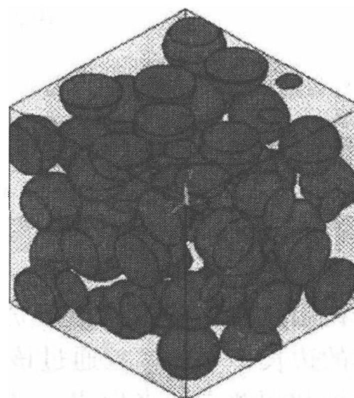


图 14.9 填料颗粒分布的等轴视图（$\gamma=0.38$）

14.7 热膨胀系数预测

有限元模型能够用于预测填充颗粒不同体积分数下底胶的热膨胀系（CTE）。在 $x=0$、$y=0$、$z=0$ 等三个表面上施加对称边界条件；$x=L$、$y=L$、$z=L$ 等三个表面的自由度分别耦合在自由度相应的方向上；模型的温度为用户自定义的均匀温度场。这些条件能保证立方体表面在变形后不会扭曲。图 14.10 给出了热膨胀系数（CTE）的计算值。图中，随着填充颗粒体积分数的增加，热膨胀系数（CTE）呈线性降低。图 14.10 所示为 X、Y、Z 方向上热膨胀系数的模型预测值和实验测量值。从该图可以看出，各个方向上的热膨胀系数（CTE）是几乎完全相同的，这再一次证明了 RSA 算法所生成的晶胞是各向同性的。

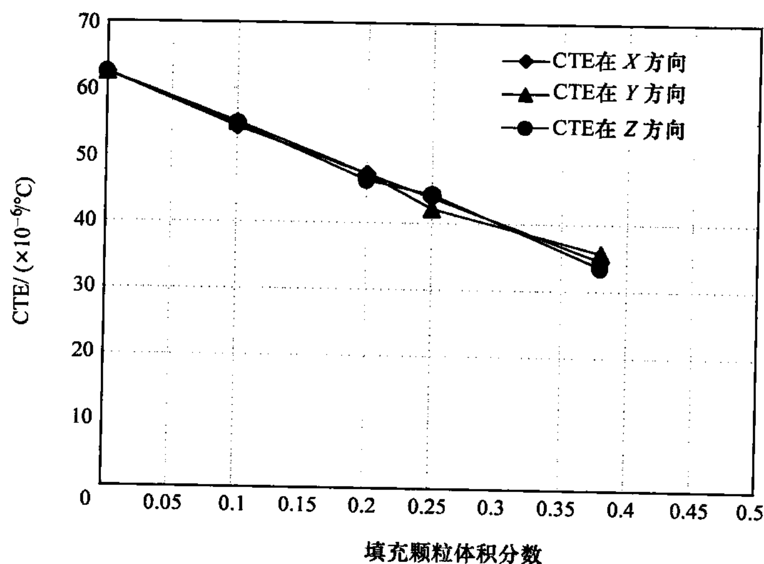


图 14.10　对单元格进行有限元分析获得的 X、Y、Z 方向上热膨胀系数的预测值

14.8　弹性模量预测

本节给出了填料的体积分数不同时纳米底胶弹性模量的预测结果。弹性模量分析所使用的边界条件不同于热膨胀系数（CTE）分析所采用的边界条件。立方体表面 $x=0$ 沿 X 方向的位移量为 0。在立方体表面 $x=0$ 的中间位置之一上施加一个固定边界条件。在立方体表面 $x=L$ 上施加均匀压力来形成拉伸载荷。一个适当小的压力载荷值会得到一个更好的结果，因为弹性模量定义为应力-应变曲线的初始斜率。图 14.11 所示为弹性模量与填充颗粒体积分数之间的关系。该图表明，弹性模

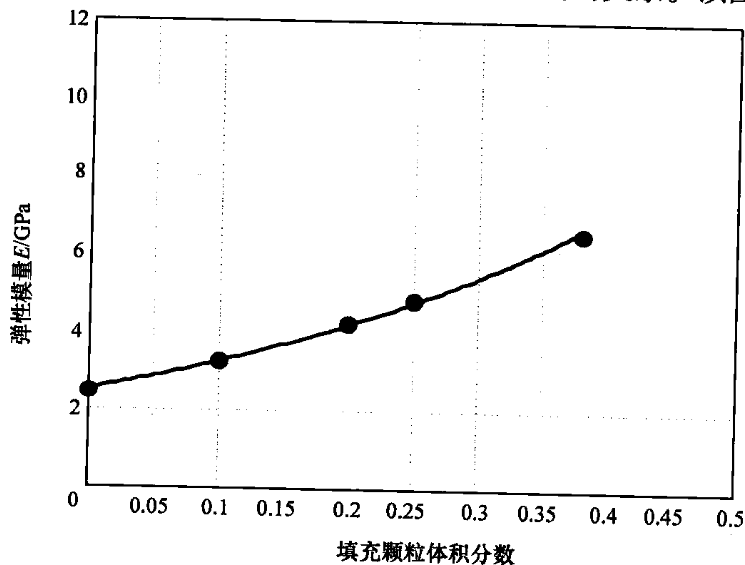


图 14.11　对单元格进行有限元分析所获得的弹性模量预测值

量随着填充颗粒的增加呈指数增加。

14.9 体积模量预测

本节讨论如何利用对上文论述的立方体单元格进行有限元分析，以便计算纳米底胶的体积模量。固定边界条件的应用节点为坐标原点。原点位于单元格的一个顶点上。$x=0$，$y=0$，$z=0$ 等三个表面在 X、Y、Z 方向上的偏转分别为0。静水压形成的均匀拉伸载荷施加在 $x=L$，$y=L$，$z=L$ 这三个表面上。$x=L$，$y=L$，$z=L$ 等三个表面的自由度分别耦合相应方向上。

这个载荷会在不改变立方体形状的条件下增加立方体的体积。因为立方体单元格是各向同性的，所以它在各个方向上产生的长度变化量是一样的。体积模量通过下式来计算：

$$k=\frac{\sigma}{\frac{\Delta V}{V}} \tag{14.10}$$

式中，k 为体积模量；σ 为施加的静压力值；V 为初始体积；ΔV 是体积变化量。在 $\gamma=0$，0.1，0.2，0.25 和 0.39 时分别对单元格进行有限元分析，以获得相应的体积模量。图 14.12 所示为体积模量的预测值与填充颗粒体积分数的函数（关系）。在这种情况下，无填充颗粒时环氧树脂的体积模量为 4.16GPa，而随着填充颗粒体积分数增加，其体积模量一直变大。

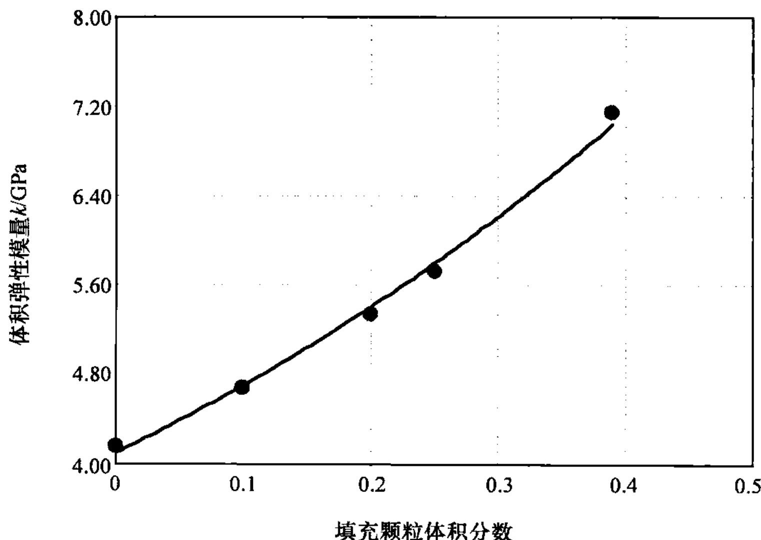


图 14.12 对单元格进行有限元分析所获得的体积模量预测值

14.10　泊松比预测

单元格法已经被用于预测纳米底胶的泊松比和量化在应力作用下底胶的侧向变形量。立方体表面 $x=0$ 沿 X 方向的位移量为 0。固定边界条件施加于表面 $x=0$ 的中心点。在表面 $x=L$ 上施加均布压力以形成拉伸载荷。$y=0$，$y=L$，$z=0$ 和 $z=L$ 四个表面的自由度在相应的方向上耦合。载荷引起单元格在 X 方向上拉伸，Y 和 Z 方向上收缩。根据拉伸和收缩量来计算泊松比。如图 14.13 所示，随着填充颗粒体积分数的增加，泊松比呈非线性减少。

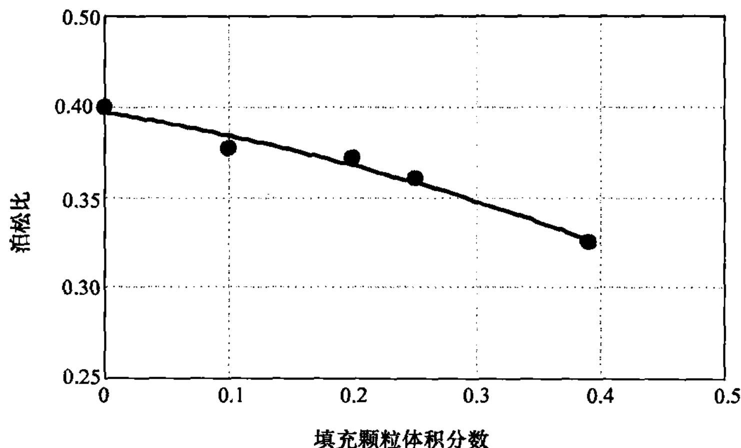


图 14.13　对单元格进行有限元分析所获得的底胶泊松比

14.11　纳米底胶的粘弹性模型

热机械载荷作用下，底胶的变形响应取决于载荷作用时间和应变率。纳米底胶是粘弹性材料，因而它呈现出瞬时弹性、蠕变和蠕变恢复、应力松弛、应变速率相关性和延迟恢复等性质。底胶中使用的二氧化硅纳米颗粒呈现线弹性。环氧树脂基体的粘弹性使得底胶有时间依赖性。

Maxwell 模型和 Kelvin 模型的组合模型已被用于描述纳米底胶的粘弹性行为。Maxwell 模型包括一个线性弹簧元件和一个线性粘滞阻尼器，且两个元件相互串联。Kelvin 模型包括一个线性弹簧元件和一个线性粘滞阻尼器，且两个元件相互并联。采用广义并联 Maxwell 模型和广义的串联 Kelvin 模型是因为它们能够描述瞬时弹性、不同迟缓时间的延迟弹性和不同弛豫时间下的应力松弛及粘性流动。广义并联 Maxwell 模型更适合应变历程一定情况下的粘弹性分析，在这种情况下，给定的相同应变施加在每个元件上，合成应力为每个元件贡献的总和。广义串联 Kelvin 模

型更适合应力历程一定情况下的粘弹性分析，在这种情况下，给定的相同应力施加在每个元件上，产生的应变为每个元件的应变的总和。广义串联 Maxwell 模型由若干 Maxwell 元件串联而成，其特性等效于单个 Maxwell 元件。类似地，广义并联 Kelvin 模型由若干 Kelvin 元件并联而成，其特性等效于单个 Kelvin 元件。

14.12 材料粘弹性模型的输入常数

本研究中，ANSYS 有限元分析软件被用来计算上文所建立的单元格模型的时间依赖性行为，并采用 WLF（Williams-Landel-Ferry）平移函数常数和体积剪切响应的普朗尼级数常数对纳米底胶建立模型，WLF 平移函数是利用弹性模量松弛数据和时间-温度叠加法计算得到的。

图 14.14 所示为用于计算粘弹性常数的应力松弛数据。图 14.15 所示为对数-对数图，其纵轴为从图 14.14 所示曲线获得的温度依赖性松弛模量的对数，其横轴为加载时间的对数。把图 14.15 所示的 25℃ 时应力松弛曲线当作参考曲线，把 75℃、100℃ 和 125℃ 下的相应曲线沿时间轴横向平移适当的距离，则会形成图 14.16 所示的单向主应力松弛曲线。每条曲线相对于温度的偏移系数如图 14.17 所示。WLF 常数可通过将温度依赖平移系数 a_T 和温度值代入式（14.11），然后对该方程进行线性回归得到。本研究中，纳米底胶的 WLF 常数为 $C_1 = T_0 = 25℃$，$C_2 = -42.6$，$C_4 = 517℃$。下式最初由 Williams、Landel 和 Ferry 提出，它给出了平移系数和温度之间的关系：

$$\log a_T = \frac{-C_2(T - T_0)}{C_4 + T - T_0} \tag{14.11}$$

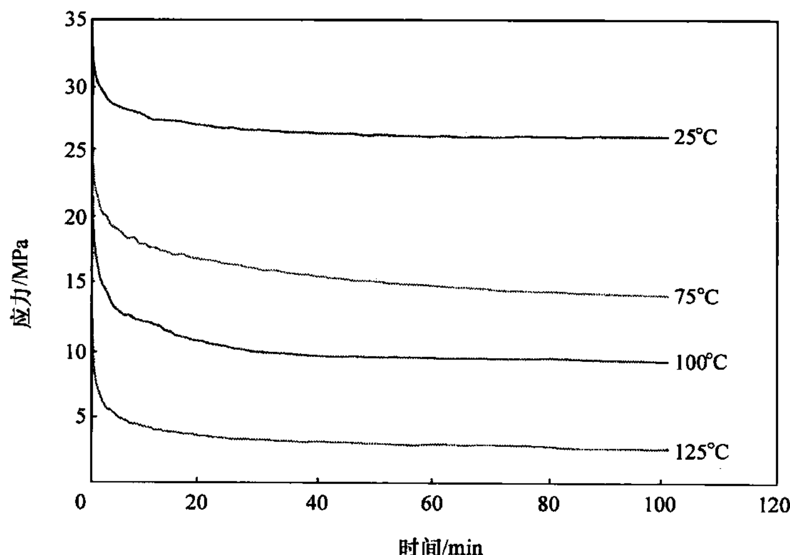


图 14.14 用于计算粘弹性常数的应力松弛数据（1% 应变）

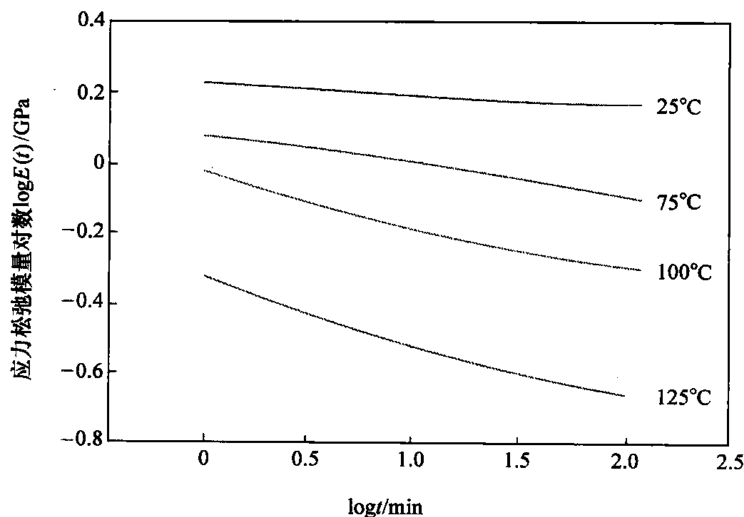


图 14.15　松弛模量-时间的对数-对数图

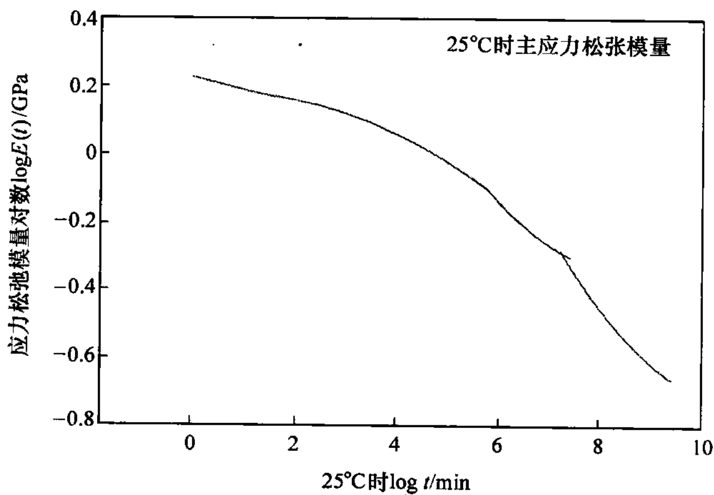


图 14.16　25℃时主应力松弛模量

描述体积响应和剪切响应的粘弹性常数使用普朗尼级数来计算，普朗尼级数由广义的并联 Maxwell 模型求解得到。弹簧和阻尼器的应力-应变关系可以描述为

$$\sigma = k\varepsilon_2 \tag{14.12}$$

$$\sigma = \eta\,\dot{\varepsilon}_1 \tag{14.13}$$

总应变为

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \tag{14.14}$$

应变速率为

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_1 + \dot{\varepsilon}_2 \tag{14.15}$$

将式（14.12）的时间导数和式（14.13）代入式（14.15）中得到

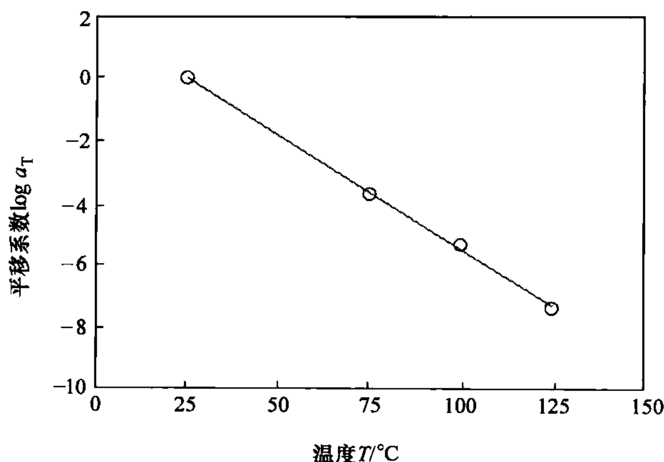


图 14.17　依赖温度的平移系数

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{\sigma}}{k} + \frac{\sigma}{\eta} \tag{14.16}$$

或者表述为

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{k}\frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \tag{14.17}$$

对式（14.17）进行拉普拉斯变换，有

$$s\,\hat{\varepsilon}(s) - \varepsilon(0) = \frac{1}{k}[s\,\hat{\sigma}(s) - \sigma(0)] + \frac{\hat{\sigma}(s)}{\eta}$$

由于 $\varepsilon(0) = \sigma(0) = 0$，上式简化为

$$s\,\hat{\varepsilon}(s) = \frac{1}{k}[s\,\hat{\sigma}(s)] + \frac{\hat{\sigma}(s)}{\eta}$$

整理上式得到

$$\hat{\sigma}(s) = \frac{ks}{s + \frac{k}{\eta}}\hat{\varepsilon}(s) \tag{14.18}$$

假定施加的应变为一个阶跃函数 $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 H(t)$，则有

$$\hat{\varepsilon}(s) = \varepsilon_0 \frac{1}{s}$$

将它代入式（14.18）中得到

$$\hat{\sigma}(s) = \frac{ks}{s + \frac{k}{\eta}} \frac{\varepsilon_0}{s}$$

或者写为

$$\hat{\sigma}(s) = \frac{k\varepsilon_0}{s + \frac{k}{\eta}} \tag{14.19}$$

对式（14.19）进行拉普拉斯反变换得

$$\sigma(t)=k\varepsilon_0\exp\left(-\frac{k}{\eta}t\right)$$

设 $\tau=\eta/k$，得

$$\sigma(t)=k\varepsilon_0\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \tag{14.20}$$

如图 14.18 所示，广义 Maxwell 模型由若干元件并联而成。由于 Maxwell 元件相互并联，应力松弛响应为每个元件的应力松弛响应之和。对于该模型有

$$\sigma(t)=\varepsilon_0\sum_{i=1}^{N}k_i\exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \tag{14.21}$$

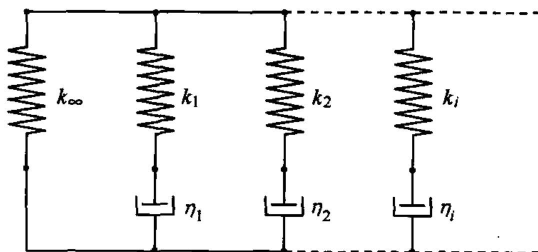


图 14.18　带有并联自由弹簧的广义 Maxwell 模型

代表弹性模量的普朗尼级数可通过把应力响应方程除以恒定应变 ε_0 得到。应力响应方程除以恒定应变 ε_0 得到的普朗尼级数形式如下：

$$E(t)=\sum_{i=1}^{N}k_i\exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \tag{14.22}$$

并联有一个自由弹簧模量 k_∞ 的广义并联 Maxwell 模型（见图 14.18）对恒定应变 ε_0 的模量松弛响应如下：

$$E(t)=k_\infty+\sum_{i=1}^{N}k_i\exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \tag{14.23}$$

用 E 代替 k 得

$$E(t)=E_\infty+\sum_{i=1}^{N}E_i\exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \tag{14.24}$$

ANSYS 软件允许采用至多十个 Maxwell 元件来近似计算松弛函数。式（14.25）和式（14.26）用于近似计算剪切模量和体积模量的松弛量。

$$G(t)=G_\infty+\sum_{i=1}^{n_G}G_i\exp\left(-\frac{t}{\tau_i^G}\right) \tag{14.25}$$

$$k(t)=k_\infty+\sum_{i=1}^{n_k}k_i\exp\left(-\frac{t}{\tau_i^k}\right) \tag{14.26}$$

式中，G_∞ 为最终剪切模量（GPa）；k_∞ 为最终的体积模量（GPa）；n_G 为 Maxwell 元件的个数，Maxwell 元件用于近似计算剪切模量的松弛量；n_k 为 Maxwell 元件的个

数，Maxwell 元件用于近似计算体积模量的松弛量；τ_i^G 和 τ_i^k 为每个 Prony 部件的松弛时间。

本研究总共考虑了 5 个 Maxwell 元件。时间相关 Prony 常数通过对式（14.24）和式（14.25）进行非线性回归计算得到。表 14.3 和表 14.4 给出了计算所得的 Prony 常数系列。

表 14.3 Prony 粘弹性剪切响应

常　数	25℃	75℃	100℃	125℃
G_1	0.0059	0.0208	0.1269	0.0215
τ_1^G	9.39	17.55	0.9385	2.92
G_2	0.0196	0.0278	0.0256	0.1146
τ_2^G	10.91	35.43	13.91	0.3227
G_3	0.0646	0.0887	0.0374	0.0396
τ_3^G	1.09	1.60	12.85	23.02
G_4	0.0195	0.0294	0.0376	0.0212
τ_4^G	12.12	32.07	12.85	2.94
G_5	0.018	0.0298	0.0093	0.0188
τ_5^G	32.23	34.81	66.02	2.73

表 14.4 Prony 粘弹性体积响应

常　数	25℃	75℃	100℃	125℃
k_1	0.0972	0.0922	0.1148	0.07078
τ_1^k	16.09	31.15	13.24	2.84
k_2	0.0543	0.0804	0.4311	0.1345
τ_2^k	16.12	31.15	0.9412	23.06
k_3	0.2078	0.0922	0.1146	0.0709
τ_3^k	1.24	31.15	13.24	2.84
k_4	0.021	0.0919	0.1132	0.0679
τ_4^k	1.27	31.15	13.21	2.93
k_5	0.0429	0.3049	0.0288	0.3894
τ_5^k	16.03	1.71	58.52	0.3223

14.13 材料性能测量

本研究采用 Wisdom Technology 公司的 MT-200 拉伸/扭转热机械测试系统来测试样品的材料性能。这套系统的轴向位移精度是 0.1μm 和旋转精度是 0.001°。这套系统能够对薄膜、焊点、金线和纤维等微小样品进行拉伸、剪切、扭转、弯曲和组合加载等测试。循环（疲劳）测试的载荷频率最高可达 5Hz。此外，本研究采用一个通用的六轴载荷传感器，来同时监测样品安装和测试过程中三个方向的力和力矩/扭矩。本研究使用的环境腔能提供的温度变化范围为 -50 ~ 300℃。使用 MT-200 来进行轴向测试，需要测量施加的力和产生的位移量，轴向应力和轴向应变是分别通过施加的力和测量两端的位移量计算得到的，即

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad \varepsilon = \frac{\Delta L}{L} = \frac{\delta}{L} \tag{14.27}$$

式中，σ 为轴向应力；ε 为轴向应变；F 为测量得到的轴向力；A 为拉伸前的横截面积；δ 为两端测量到的位移量；L 为试样的标距（夹紧装置之间的初始长度）。

14.14 轴向测试

本节讨论纳米底胶样品的轴向测试。样品的准备步骤如参考文献 [20] 所述。本研究在宽广的温度范围里对测试样品进行了拉伸、蠕变和松弛测试。具体测试的纳米底胶为 NUF1，它在 150℃下进行 30min 的固化。NUF1 底胶中填充颗粒的体积分数 $\gamma = 0.22$ 左右。根据动态力学分析（Dynamic Mechanical Analysis，DMA）原理可知，该底胶的玻璃化转变温度为 156℃。固化单轴样品的厚度为 75 ~ 125μm（3 ~ 5mil）。单轴样品的标准长度和宽度分别是 90mm 和 3mm。在所有的轴向测试中，测试样品的有效长度为 60mm。

14.14.1 应力-应变数据

图 14.19 所示为在 50℃和应变速率 $\dot{\varepsilon} = 0.001/s$ 时 NUF1 底胶的典型应力-应变曲线。对这种固化聚合物复合材料而言，不同测试下的实验数据会存在差异，这一现象是很典型的。应力-应变曲线最初线性部分的斜率代表底胶的弹性模量。在温度为 50℃和 $\dot{\varepsilon} = 0.001/s$ 下，测得底胶的弹性模量值为 $E = 3.74GPa$。这个值是 5 个测试结果的平均值。本研究采用三参数的双曲正切经验模型对测试得到的非线性应力-应变数据进行拟合。该模型已经用于对纤维素材料的应力-应变曲线进行建模[21,22]。双曲正切的经验关系式一般描述为

$$\sigma(\varepsilon) = C_1 \tanh(C_2 \varepsilon) + C_2 \varepsilon \tag{14.28}$$

式中，C_1、C_2 和 C_3 是材料常数。对式（14.28）进行微分得到初始（零应变）时的弹性模量，有

$$E = C_1C_2 + C_3 \tag{14.29}$$

同时，常数 C_3 代表在大变形下应力-应变曲线的极限斜率。对于给定的一组实验数据，依据式（14.28）对实验数据进行非线性回归分析可求得常数 C_1、C_2 和 C_3 的值。根据参考文献［22］中的结果可知，应对所有应力-应变数据按组进行拟合，以便获得双曲正切模型的最佳材料常数组合。

采用非线性回归分析对双曲正切模型进行拟合，获得了图 14.19 所示的应力-应变数据。计算结果为 $C_1 = 53.60$，$C_2 = 68.67$，和 $C_3 = 10.68\text{MPa}$。可以看出，实验数据具有极好的相关性，几乎完全符合式（14.29）。对于各个测试温度，这个结果非常具有代表性。图 14.20 和图 14.21 所示分别为纳米底胶 NUF1（vol 20%）和 NUF2（vol 10%）的应力-应变曲线随着温度而变化的典型情况。上述测试的应变速率为$\dot{\varepsilon} = 0.001/\text{s}$。在室温下进行的实验中，典型拉伸测试的总测试时间（到试样破坏）少于 5s。在温度 $T = 25$℃、50℃、75℃、100℃、125℃和 150℃时，分别对试样进行应力-应变试验。图 14.20 所示的是对每个温度下多组实验数据分别拟合而获得的双曲正切曲线，因此每条曲线分别代表相应温度下的平均应力-应变曲线。观察图 14.20 所示的曲线可知，随着温度的增加，底胶出现显著的软化和粘塑性。

图 14.22 所示为底胶 NUF1 的弹性模量对温度的依赖性。弹性模量在温度由 25℃升至 125℃的过程中近似为线性减小。25℃时弹性模量值为 4.65GPa 左右，这与单元晶胞模型的预测值 4.4GPa（见图 14.11）非常吻合。在温度高于 125℃后，

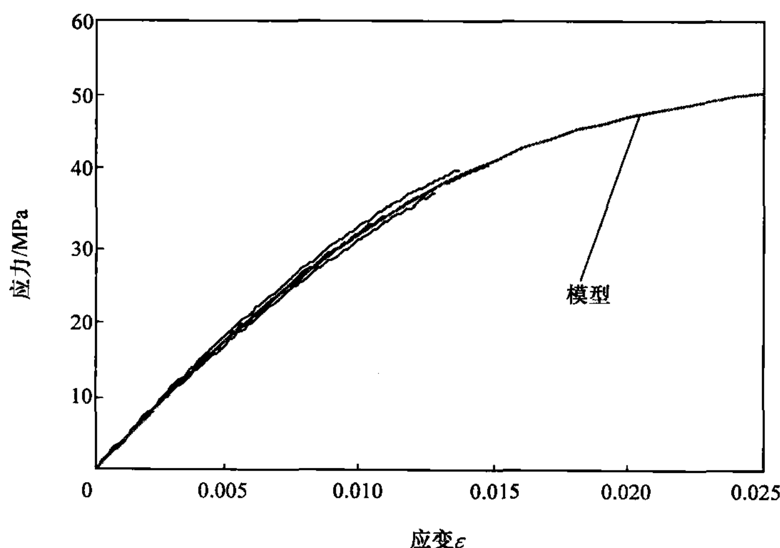


图 14.19 对底胶典型应力-应变数据按双曲正切模型进行拟合的结果

（$T = 50$℃，$\dot{\varepsilon} = 0.001/\text{s}$）

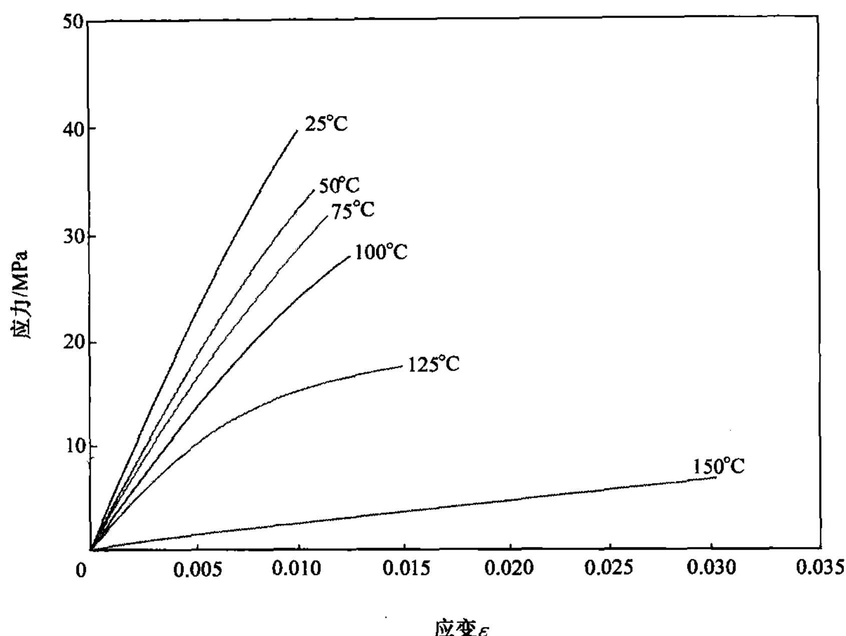


图 14.20　纳米底胶 NUF1 依赖温度的平均应力-应变曲线（$\dot{\varepsilon}$ =0.001/s）

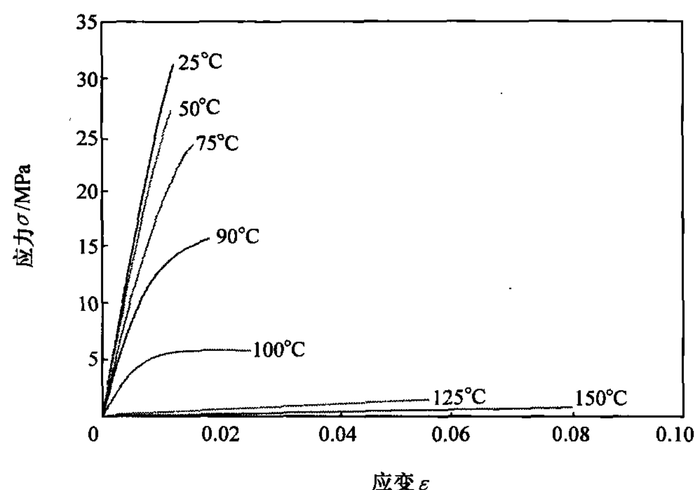


图 14.21　纳米底胶 NUF2 依赖温度的应力-应变曲线（$\dot{\varepsilon}$ =0.001/s）

弹性模量显著地降低；在温度 $T=150$℃时它接近于 0。这是底胶接近玻璃化转变温度时的典型现象。图 14.22 所示为纳米底胶 NUF1 同微米底胶 UF1 的弹性模量的对比；微米底胶指填充颗粒为微米级颗粒的底胶。且 UF1 中填充颗粒的体积分数接近于 NUF1 的两倍。如图 14.22 所示，UF1 比 NUF1 有更高的弹性模量，这是由于 UF1 中填充物集聚度更高。UF1 的玻璃化转变温度为 150℃，它的弹性模量在温度超过 100℃后显著降低；而 NUF1 的玻璃化温度为 156℃，它的弹性模量在 125℃后降低得比较剧烈。

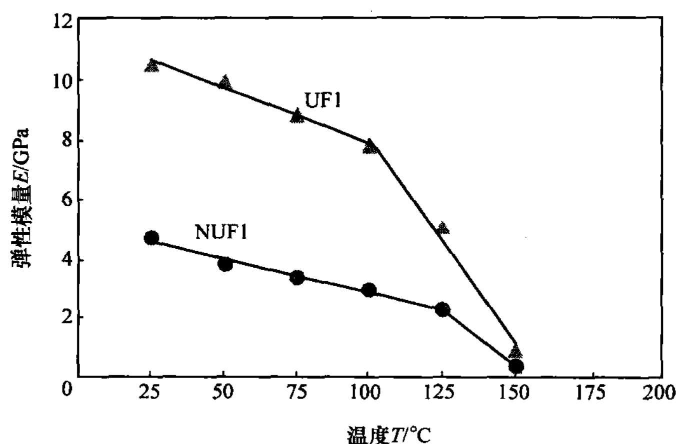


图 14.22 纳米底胶（NUF1，$\gamma=0.22$）和微米底胶的弹性模量（$\dot{\varepsilon}=0.001/s$）

对于很多领域的应用，如美国国家航空航天局（National Aeronautics and Space Administration，NASA）太阳系探索任务，在极低温度下准确测量机械性能非常重要。在目前的研究中，最低的测试温度为 -175℃。为此，可把新开发的环境腔与 MT-200 测试系统配套使用，以便进行低温下的机械性能测试。图 14.23 所示为在 -50℃、-100℃和 -175℃下进行测试所获得的应力-应变曲线。测量得到的数据和图 14.20 所示的室温以及更高温度下的应力-应变曲线绘制在一起。测试得到的数据表明，当温度低至制冷温度时，与其他温度相比，底胶 NUF1 呈现更好的线弹性。图 14.24 所示为制冷温度下底胶 NUF1 的弹性模量。该图表明，温度从室温降低至制冷温度的过程中，弹性模量呈线性增加。-175℃时底胶的弹性模量接近室温下的两倍。

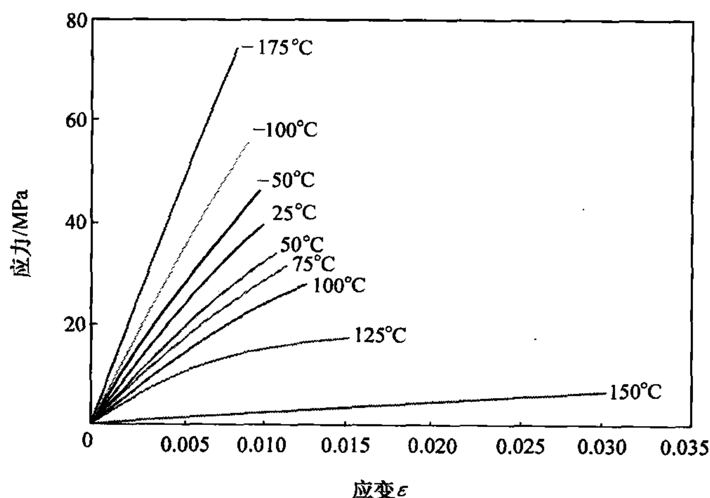


图 14.23 极低温度下纳米底胶 NUF2 依赖温度的应力-应变曲线（$\dot{\varepsilon}=0.001/s$）

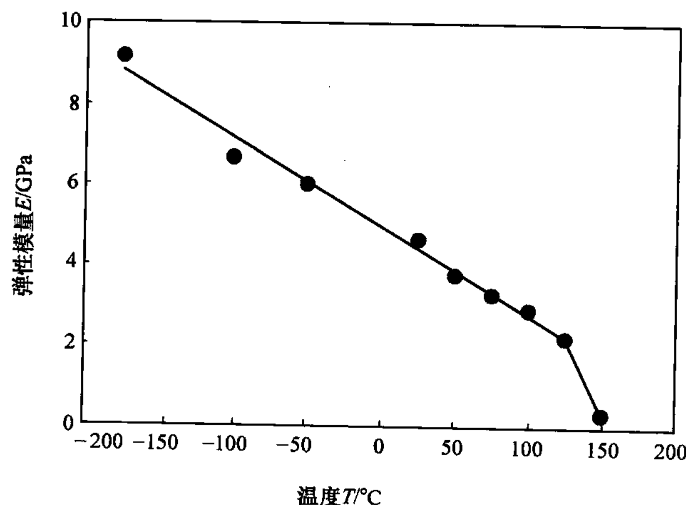


图 14.24　低温下温度与弹性模量的关系（$\dot{\varepsilon}$ =0.001/s）

14.14.2　蠕变数据

图 14.25 和 14.26 所示分别为填料 NUF1 和 NUF2 的蠕变曲线。所有的测试均在应力为 10MPa 下进行。在常载荷下，两种底胶受温度的影响均较强。在温度接近玻璃化转变温度 T_g 时，蠕变柔量剧烈地增加。与纳米底胶（NUF1，体积分数为 20%）相比，微米底胶（UF1，体积分数为 22%）具有更高的蠕变柔量（见图 14.27）。

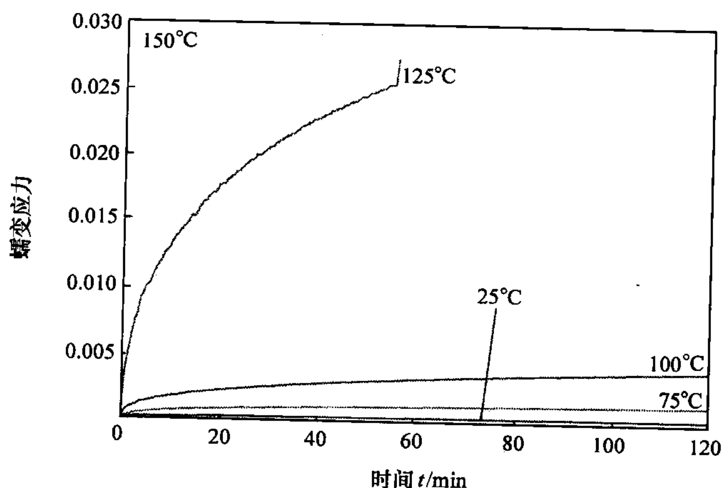


图 14.25　底胶 NUF1 依赖温度的蠕变数据

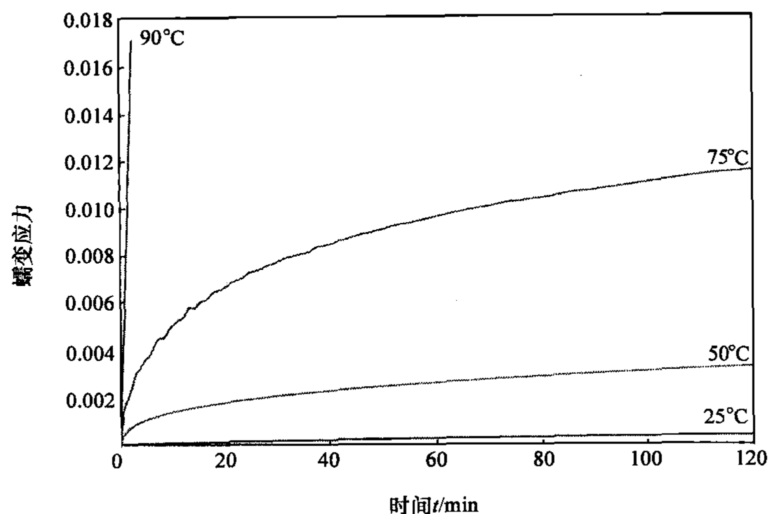


图 14.26 底胶 NUF2 依赖温度的蠕变数据

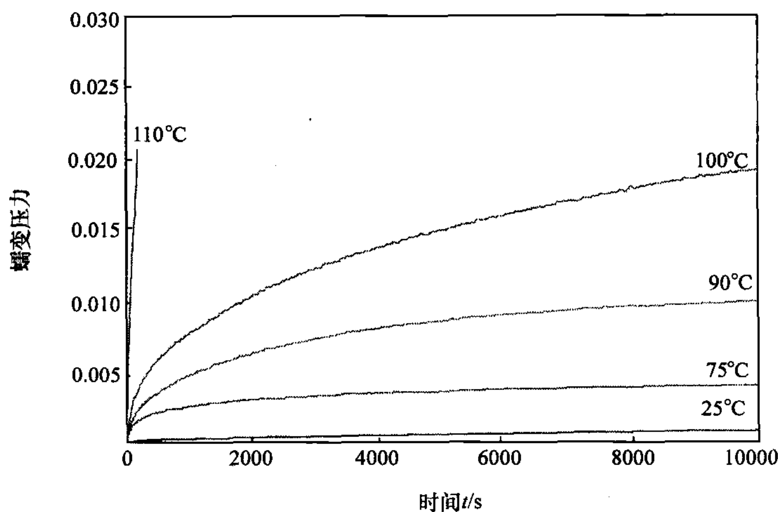


图 14.27 底胶 UF1 依赖温度的蠕变数据

14.14.3 初步松弛数据

底胶 NUF1 的初步应力松弛测试曲线如图 14.28 所示。所有的测试均在恒定应变下进行，即测试中试样的应变均为 1%。从测试数据可以发现，应力松弛速率随着温度升高而增加。所有的测试均在 100min 后停止，因为在这个时间以后，应力变化的速率非常小。

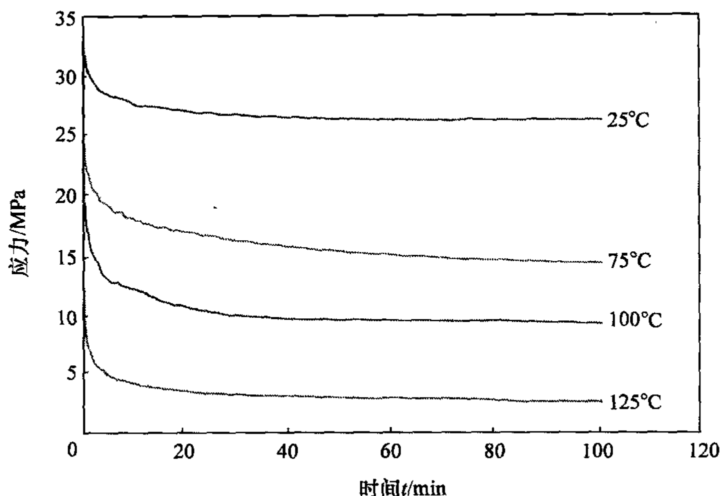


图 14.28 底胶 NUF1 依赖温度的应力松弛测试数据

14.15 应力松弛行为的相关性

体积分数分别为 10% 和 20% 的底胶 NUF2 和 NUF1 松弛行为的预测结果与实验数据相吻合。模拟条件如下：固定边界条件施加在表面 $y=0$ 的中间节点上；立方体表面 $y=0$ 沿 Y 方向的位移量设置为 0；以等节点位移形式在表面 $y=L$ 上施加拉伸载荷；采用阶跃位移载荷而非斜坡载荷，以确保应变的瞬间施加；所施加的瞬间应变为 1%，并在求解过程中保持定值。

纳米填充物颗粒当作线弹性来建模；而采用广义并联 Maxwell 模型的粘弹性特性来对环氧树脂基体进行建模；采用环氧树脂的 Prony 粘弹性剪切响应数据和 Prony 粘弹性体积响应数据，来表征环氧树脂的粘弹性 WLF 常量数据。在应力松弛测试过程中，应变先从 0 开始斜坡加载到要施加的应变等级，之后再对试样进行应力松弛。在松弛过程中，试样的瞬时模量连续减少到一个显著低于初始弹性模量的值。在 Prony 常数计算中，最初的斜坡应力-应变被忽略，而假定瞬时应变和应力的加载时间为 0。

通过测量拉伸试验中应力-应变曲线的初始斜率，可以知道环氧树脂的弹性模量值为 2.5GPa。上述的弹性模量可能不适合粘弹性分析，因为施加的应变载荷是瞬时的。使用这个初始的弹性模量值可能会夸大底胶的松弛特性。因此，使用应力松弛开始时弹性模量的瞬态值来分析底胶的松弛特性。在这种情况下，分析所采用的弹性模量为 1.84GPa。非线性求解通过采用若干个时间子步进行。计算出表面 $y=L$ 的节点应力响应，并根据计算结果绘制，如图 14.29 所示。对体积分数分别为 10% 和 20% 的纳米底胶的松弛特性进行预测所得的结果和实验测量获得的松弛

特性能吻合良好。

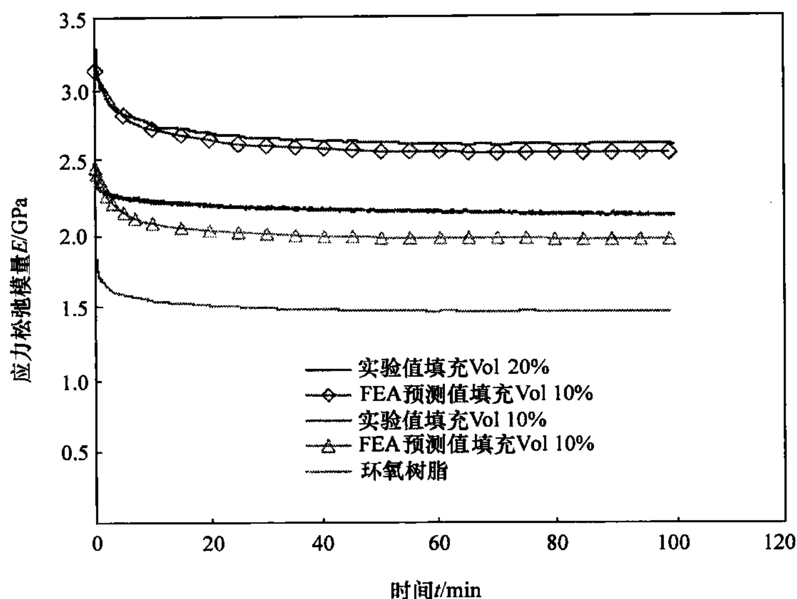


图 14.29 纳米底胶 NUF1 和 NUF2 的弹性模量松弛量的预测值

14.16 热膨胀系数测量

热膨胀系数（CTE）是底胶最为关键的热机械性质。准确测量固化底胶的 CTE 是非常具有挑战性的。在本节中，应变计技术被用于测量热膨胀系数。应变计技术是一种测量 CTE 的精确方法[23]。因此，该方法所用的试样须具有足够的刚性；这种情况下，所使用的底胶试样的厚度比轴向测试的试样大得多。

先浇筑规格为 25mm × 15mm × 1mm 的试样，之后在 150℃ 下将其固化 30min。然后，把应变计安装在固化的试样上。为此，选用了一种特殊的 CTE 测量应变计。同时，把一个相同的应变计安装在参考试样上。参考试样是用于 CTE 测量的特制 TSB 棒。底胶试样和 TSB 棒放在烘箱中加热，温度从室温升到 120℃。图 14.30 和图 14.31 分别给出了不同温度下底胶和参考材料上应变计的读数。CTE 采用下式[23]来计算：

$$\alpha_S - \alpha_R = \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_R}{\Delta T} \tag{14.30}$$

式中，α_S和 α_R分别为试样和参考材料的 CTE；ε_S和 ε_R分别为试样上和参考材料上的应变计读数；ΔT 为温差。底胶 NUF1 的 CTE 计算值为 39×10^{-6}/℃。这个值和单元格模型预测获得的热膨胀系数值 45×10^{-6}/℃（见图 14.10）能够合理地吻合。

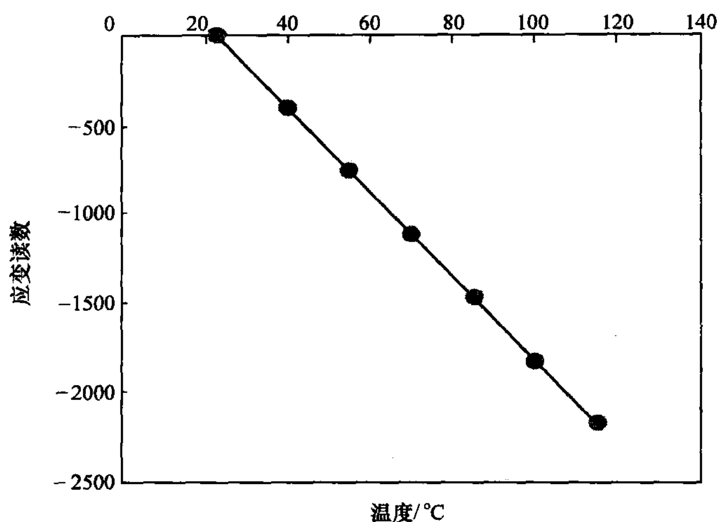


图 14.30　参考材料上应变计的应变读数

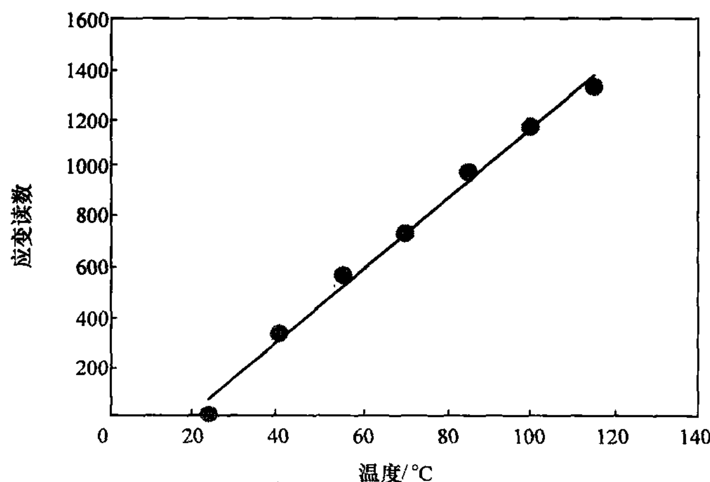


图 14.31　测试试样上应变计的应变读数

14.17　热冲击可靠性测试

PB8 板的热冲击测试是在液体对液体的热冲击试验箱中进行的。这些芯片采用底胶 NUF1 包封。一个完整循环的持续时间为 12min。为了完成一个循环，把测试电路板交替放入极低温浴室和极高温热浴室中.（-55～125℃，或 -55～150℃），并保持浸润 5min；从浴室中取出后，保持 1min 后再放入另一个浴室。图 14.32 和图 14.33 所示分别为纳米底胶和微米底胶中填充颗粒的分布状况。热冲击数据将在下面讨论。

14.17.1 测试结果和失效机理（共晶焊料）

测试的温度变化范围为 -55 ~125℃。把倒装芯片通过88个焊点焊接在PB8板（5.08mm×5.08mm）的四周，就形成了测试用的裸片。焊点间距为0.203mm。焊球直径为0.127mm。焊料合金为37Sn/Pb低共熔混合物。基底是高玻璃化温度 T_g 的层合板，每一层基底上有10块芯片。可以发现，底胶脱层是引起基板上倒装芯片组件电失效的主要原因。图14.34所示为进行3120次热冲击循环后失效的装置，并且在进行3120热冲击循环后，试样100%失效。Weibull失效分布如图14.38所示。芯片界面处的底胶脱层为焊料挤压提供了通道。从图14.35所示的X射线检查结果和图14.36所示的样品切片电子显微镜图中，可以观测到焊料挤压。焊点的疲劳失效是因为二氧化硅和压缩基底的热膨胀系数不匹配和底胶脱层。倒装芯片界面的失效（疲劳）裂纹如图14.37所示。



图14.32 采用纳米二氧化硅底胶的倒装芯片结构横截面图（暗色和银色区域的顶部边界是芯片和填料的边界）

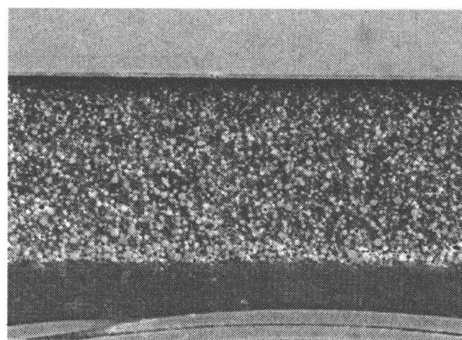


图14.33 采用微米底胶的倒装芯片结构横截面

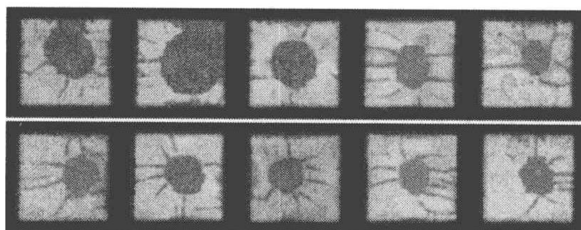


图14.34 底胶和芯片界面处的脱层

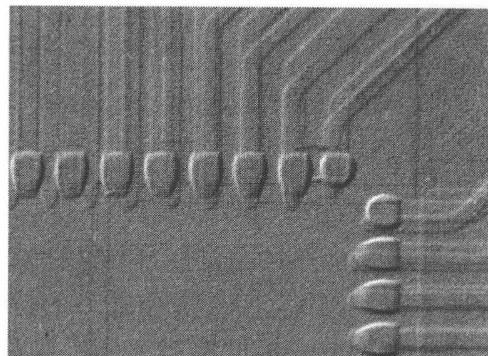


图14.35 底胶中焊料的挤压流动（X射线衍射）

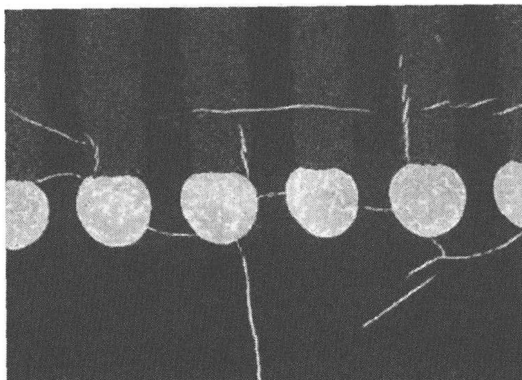


图 14.36　显示焊料在底胶中挤压流动的切片 SEM 图像

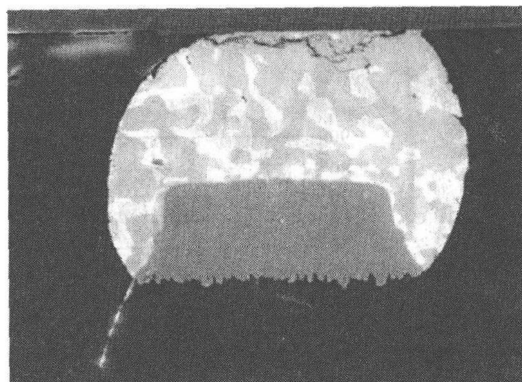


图 14.37　倒装芯片界面处的失效（疲劳）裂纹

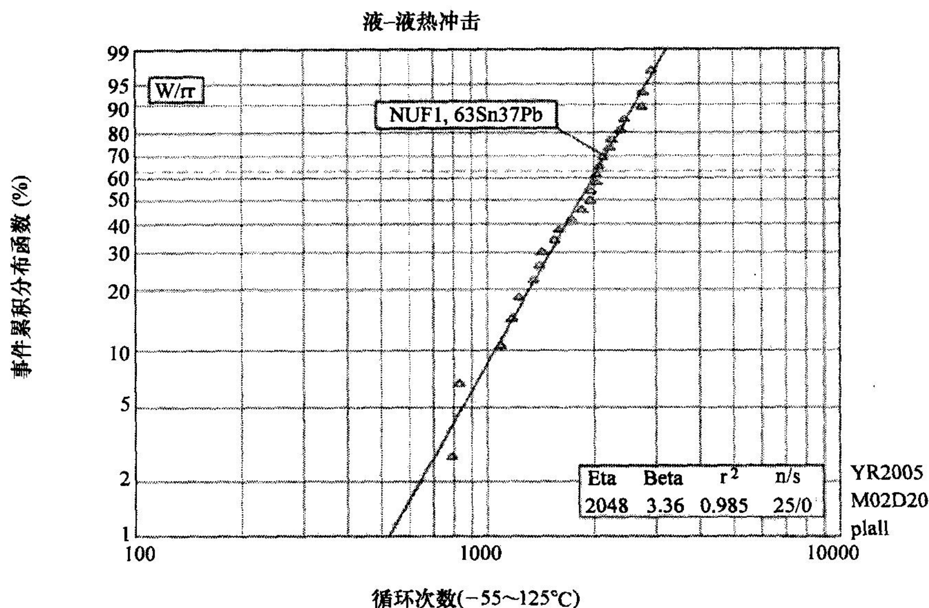


图 14.38　63Sn37Pb 合金焊点失效的 Weibull 分布

14.17.2　测试结果和失效机理（无铅焊料）

把倒装芯片通过 88 个焊点焊接在 PB8 四周上，就形成了测试裸片，焊点间距为 0.127mm，焊料合金为 95.5Sn3.5Ag1.0Cu。通过无铅焊料焊接的测试载体的测试极端温度（−55～150℃ 循环）比通过共晶焊料焊接的测试载体的测试温度更高。失效的 Weibull 分布如图 14.39 所示。与共晶焊料互连结构的失效相似，底胶和芯片界面处的裂纹为焊料的挤压流动提供了通道。图 14.40 所示为失效后底胶和芯片界面处的脱层现象。从图 14.41 所示的 X 射线检查结果和图 14.42 所示的样品切片的电子显微镜图中，可以看出焊料的挤压流动。图 14.43 所示为二氧化硅和层

合板基底的热膨胀系数不匹配和底胶脱层导致的焊料疲劳失效。

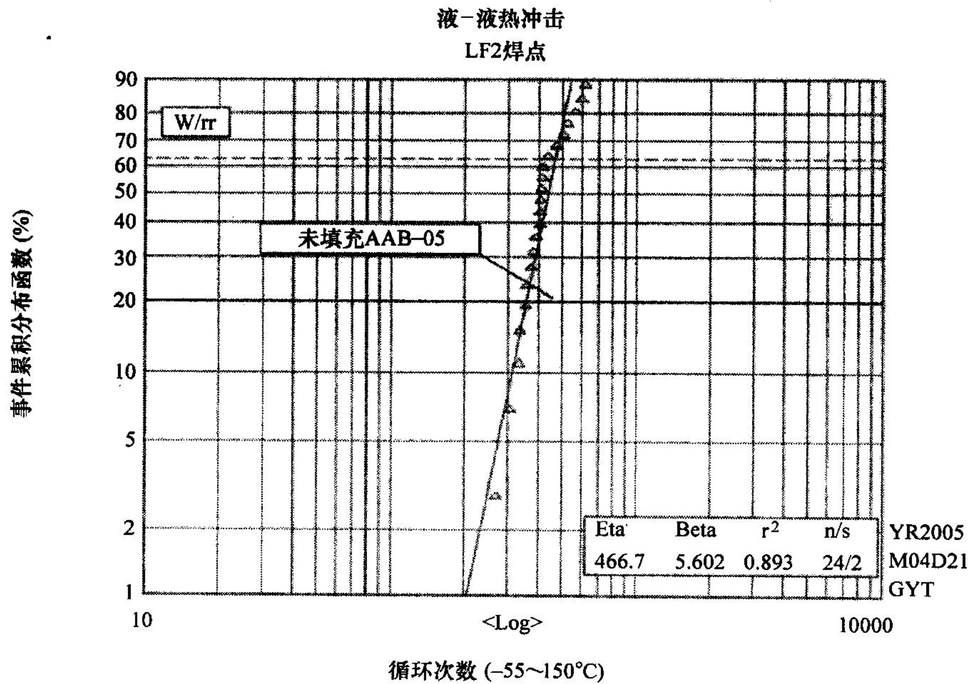


图 14.39　经历 -55 ~ 150℃热循环后，LF2 合金焊点失效的 Weibull 分布

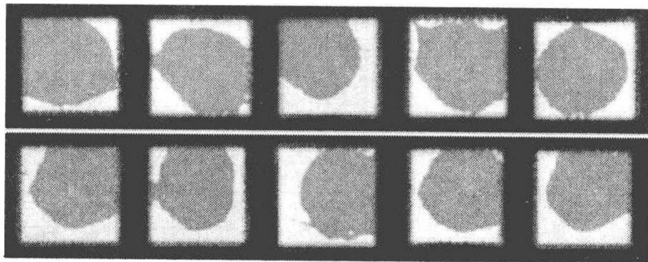


图 14.40　失效后底胶和芯片界面处的脱层

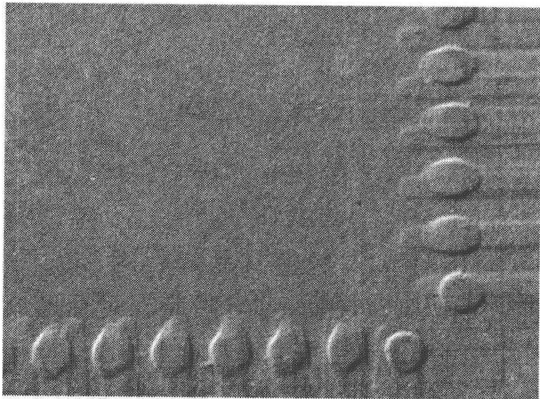
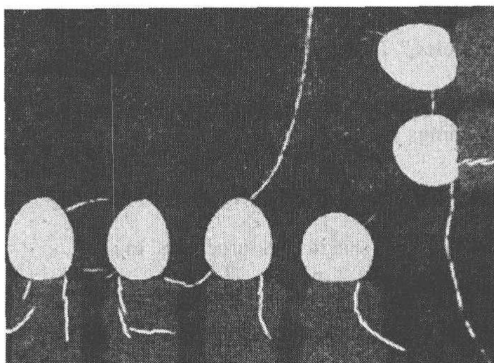


图 14.41　95.5Sn3.5Ag1.0Cu 焊点的挤压流动 X 射线图



·图14.42 底胶中 95.5Sn3.5Ag1.0Cu 焊点的挤压流动 SEM 图

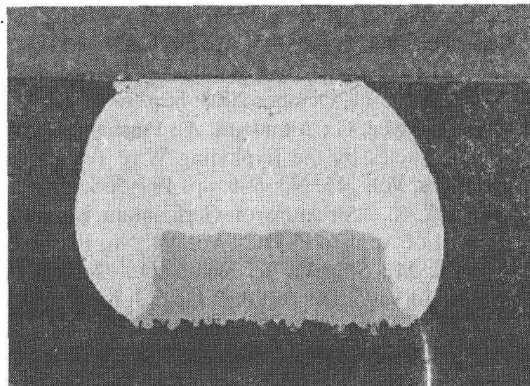


图 14.43 在倒装芯片界面处，95.5Sn3.5Ag1.0Cu 焊点的疲劳裂纹

14.18 总结

本章讨论了根据改进型 RSA 发展而来的一整套方法。这套方法被用于建立纳米底胶的、各向同性的立方体单元格。这些纳米底胶中含有随机尺寸和随机分布的纳米填充颗粒。根据随机连续吸附算法，建立了有限元模型，用于预测纳米底胶的线性和非线性材料特性；并采用了材料属性的实验数据来验证所建立的模型；把底胶的热膨胀系数、弹性模量、包括应力松弛的粘弹特性等参数，当作填充颗粒体积分数的函数进行了预测，且预测的结果和实验数据能很好地吻合；此外，也把体积模量和泊松比当作填充颗粒体积分数的函数进行了预测；底胶的、依赖温度的属性，包括应力-应变数据、应力松弛数据等，被当作温度的函数，并在温度 -175 ~ 150℃对它们进行了测量；在 -55 ~ 150℃和 -55 ~ 125℃下，分别对无铅焊料和共晶焊料进行了液体对液体的热冲击测试，以便评估采用纳米填充底胶的倒装芯片组件的热机械可靠性。

参考文献

1. Shi, S.H.; Wong, C.P., “Recent Advances in the Development of No-Flow Underfill Encapsulants – A Practical Approach Towards the Actual Manufacturing Application,” IEEE Transactions on Electronics Packaging and Manufacturing, Vol. 22, pp. 331–339, 1999.
2. Liu, J.; Kraszewshi, R.; Lin, X.; Wong, L.; Goh, S.H.; Allen, J., “New Developments in Single Pass Reflow Encapsulant for Flip Chip Application,” Proceedings of International Symposium on Advanced Packaging Materials, Atlanta, GA, pp. 74–79, March 2001.
3. Ha, J.-K.; Cho, K.-K.; Kim, K.-W.; Nam, T.-H.; Ahn, H.-J.; Cho, G.-B., “Consideration of Fe Nanoparticles and Nanowires Synthesized by Chemical Vapor Condensation Process,” Materials Science Forum, Vol. 534–536, pp. 29–32, 2007.
4. Kim, D.-J.; Kim, K.-S.; Zhao, Q.-Q., “Production of Monodisperse Nanoparticles and

Application of Discrete Monodisperse Model in Plasma Reactors," Journal of Nanoparticle Research, Vol. 5, pp. 3–4, August 2003.
5. Paul, H.; Weener, J.-W.; Roman, C.; Harper, T., "Nanoparticles," Technology White Papers, No. 3, pp. 1–11, October 2003, http//www.ceintifica.com.
6. Sen, P.; Joyee, G.; Alqudami, A.; Prashant, K.; Vandana, "Preparation of Cu, Ag, Fe and Al Nanoparticles by the Exploding Wire Technique," Proceedings of the Indian Academy of Sciences, Vol. 115, No. 5–6, pp. 499–508, 2003.
7. Yamada, S., "Structure of Germanium Nanoparticles Prepared by Evaporation Method," Journal of Applied Physics, Vol. 94, No. 10, pp. 6818–6821, November 15, 2003.
8. Adachi, M.; Shigeki, T.; Kikuo, O., "Nanoparticle Synthesis by Ionizing Source Gas in Chemical Vapor Deposition," Japan Journal of Applied Physics, Vol. 42, pp. 31–37, 2003.
9. Mende, S.; Stenger, F.; Peukert, W.; Schwedes, J., "Mechanical Production and Stabilization of Submicron Particles in Stirred Media Mills," Powder Technology, Vol. 132, pp. 64–73, 2003.
10. Inahara, J.; Ryuji, O.; Shin, C.K., Megumi, N.; Shinichi, H.; Takayuki, T., "Nano Particle Control on 300 mm-wafers in Super-Critical Fluid Technology," 212th ECS Meeting, Washington, DC, October 7–12, 2007.
11. Wong, C.P.; Sun, Y.; Zhang, Z., "Fundamental Research on Surface Modification of Nano-Size Silica for Underfill Applications," Electronic Components and Technology Conference, Las Vegas, NV, pp. 754–760, June 1–4, 2004.
12. Sun, Y.; Zhang, Z.; Wong, C.P., "Study and Characterization on the Nanocomposite Underfill for Flip Chip Applications," IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies, Vol. 29, No. 1, pp. 190–197, March 2006.
13. Lall, P.; Islam, S.; Suhling, J.; Tian, G., "Nano-Underfills for High-Reliability Applications in Extreme Environments," Proceedings of the 55th IEEE Electronic Components and Technology Conference, Orlando, FL, pp. 212–222, June 1–3, 2005.
14. Lall, P.; Islam, S.; Suhling, J.; Tian, G., "Temperature and Time-Dependent Property Prediction and Validation for Nano-Underfills using RSA based RVE Algorithms," Proceedings of the ITherm 2006, Tenth Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena, San Diego, CA, pp. 906–920, May 30 – June 2, 2006.
15. Drugan, W.J.; Wills, J.R., "A Micromechanics-Based Nonlocal Constitutive Equation and Estimates of the Representative Volume Element Size for Elastic Composites," Journal of the Mechanics and Physics of Solids, Vol. 44, pp. 497–524, 1996.
16. Drugan, W.J., "Micromechanics-Based Variational Estimates for a Higher-Order Nonlocal Constitutive Equation and Optimal Choice of Effective Moduli of Elastic Composites," Journal of the Mechanics and Physics of Solids, Vol. 48, pp. 1359–1387, 2000.
17. Segurado, J.; Llorca, J., "A Numerical Approximation to Elastic Properties of Sphere-Reinforced Composites," Journal of the Mechanics and Physics of Solids, Vol. 50, pp. 2107–2121, 2002.
18. Pyrz, R., "Correlation of Microstructure Variability and Local Stress Field in Two-Phase Materials," Material Science Engineering A Vol. 177, pp. 253–259, 1994.
19. Pyrz, R., "Quantitative Description of the Microstructure of Composites, Part I: Morphology of Unidirectional Composite Systems," Composites Science and Technology, Vol. 50, pp. 197–208, 1994.
20. Islam, M.S.; Suhling, J.C.; Lall, P., "Measurement of the Temperature Dependent Constitutive Behavior of Underfill Encapsulants," Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems, ITHERM, Vol. 2, pp. 145–152, June 2004.
21. Andersson, O.; Berkyto, E., "Some Factors Affecting the Stress Strain Characteristics of Paper," Svensk Papperstidning, Vol. 54, No. 13, pp. 437–444, 1951.
22. Yeh, K.C.; Considine, J.M.; Suhling, J.C., "The Influence of Moisture Content on the Nonlinear Constitutive Behavior of Cellulosic Materials," Proceedings of the 1991 International Paper Physics Conference, TAPPI, Kona, Hawaii, pp. 695–711, September 22–26, 1991.
23. TN 513–1, Measurement Group, Technical Note, 2004.

第15章　碳纳米管的合成与表征

Yamini Yadav，Vindhya Kunduru，Shalini Prasad

15.1　简介

碳能够形成多种不同结构类型的物质，这是因为碳原子能形成多种不同共价键。碳原子极有组织地凝结形成完美对称的富勒烯分子的过程非常具有吸引力，尽管这个过程发生在杂乱的碳弧环境中。人们已经提供了许多关于布基球结构形成的理论，而这些理论中“五边形道路模型”最为众多物理学家所接受。这个模型的显著特征是，碳片趋向于积聚成孤立的五边形碳环结构，并且生长成由大量五边形环支撑的碳片。

20世纪90年代初，来自日本NEC实验室的电镜专家Iijima，筛选出了电子放电腔内壁形成的尘粒，它们一般是包含富勒烯分子的无定形碳。Iijima在观察电弧放电腔负极上的沉淀物后，最终发现了明显的石墨结构[1]。在发现碳纳米管（CNT）后，为了清楚碳纳米管独特的物理和电特性，人们开启了对碳纳米管进行深入研究和实验探索的新纪元。多壁碳纳米管（Multi-Walled Carbon Nanotube，MWCNT）和双壁碳纳米管（Double-Walled Carbon Nanotube，DWCNT）被世界上多个研究小组在最初的电弧放电试验中研制出来。两个团队，来自日本NEC实验室的Iijima与Ichihashig[3]和来自美国加利福尼亚的Bathunede IBM团队[4]，分别独立地合成了单壁碳纳米管（Single-Walled Carbon Nanotube，SWCNT），并公布了他们的研究成果。

本章介绍各类碳纳米管合成技术的基本特征。CNT生长的常规技术包括气相生长、电晕放电、催化剂支持生长、热解烃和激光蒸发。最新采用的技术，如等离子体强化型化学气相淀积（Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition，PECVD）和化学气相沉积（CVD），不仅能够生成高质量的CNT，还能在基底上形成定向的CNT[5]。本章试着从最初的生长机理到控制CNT化学合成的高端现代技术介绍CNT自下而上的生长方法。

15.2　多壁碳纳米管合成

人们已经对多壁碳纳米管（MWCNT）的许多生长机理进行了研究，并随后进

行了相关实验，以便优化大批量生成的 CNT 的质量。本节简要地介绍了 MWCNT 的多种合成技术。把苯蒸气和氢气组成的混合气体放入反应室中反应，且反应室以石墨棒作为基板，接着进行一系列的高温处理，就得到了同 MWNCT 非常相似的材料。与电弧放电方法相比，Oberlin 等人[6]提出的方法能制作出高质量的 MWCNT，但是其产量相对较少。在电弧放电方法中，电弧放电腔中有两个石墨电极。在惰性气体环境中，两个电极之间电弧激发放电。这种方法不仅能生成高质量的 CNT，而且它的产量比其他任何方法的产量都高。Ebbesen 和 Ajayan 对电弧放电生成 CNT 进行了更进一步的实验研究，并在 1992 年将其研究成果发表在论文《碳纳米管的大规模合成》(Large scale synthesis of carbon nanotubes)[7]中，实验表明 CNT 的产量对电弧放电腔内氦气压力极其敏感。CNT 的其他生成方法包括 MWCNT 的电化学生长和催化生长。电化学生长方法不是很成功，它产生的 CNT 的管壁有缺陷，并且 CNT 中心填充有化学残余物。在催化生长方法中，预处理基板暴露在电炉腔中，并且基板表面有细小催化剂颗粒，这些催化剂颗粒就是 CNT 的生长核心[8]。

15.3 单壁碳纳米管合成

Bethune 和他的团队在位于美国圣荷西市的 IBM 研究中心发现了单壁碳纳米管 (SWCNT)[4]。该研究团队的实验原本旨在探索能吸附金属颗粒的富勒烯相关分子的电磁特性，结果却发现了 SWCNT。覆盖在电弧蒸发室内壁的烟灰层包含了只有一个原子层的富勒烯管。随后，人们进行了更多的研究工作来改善通过电弧蒸发方法生长 SWCNT 的技术。IBM 的这一团队合作发明了 SWNCT 生长的催化方法。

15.4 电弧放电法

电弧放电法最早用于通过改变电弧放电条件生产 C_{60} 和其他富勒烯分子[2]。大量生产碳纳米管时，该方法最简单也最常用。常规电弧放电合成的 CNT 大多数伴随着物理特性未知的碳纳米颗粒的富碳混合物[2]。在惰性气体环境中，在石墨电极上施加均匀电压，就能蒸发产生多种富勒烯分子。在阴极表面生成的各种 CNT 具有不同的形态和多种缺陷，如在 CNT 的管壁外部或内部沉积有无定形碳。科学有用的 CNT 试样可以从粗成品中提取，但这些粗成品必须要经过净化或蒸馏，以便将其从碳烟尘和金属残留物中分离出来。

图 15.1 所示为日本的 Ando 等人[9]采用的电弧放电装置的示意图。

15.4.1 电弧放电生成碳纳米管的重要参数

根据双峰碳速度分布的相互作用，Gamaly 和 Ebbesen[10,11]提出了 CNT 的形成模型，并很好地解释了在阴极表面附近生成 CNT 的过程。根据 Gamaly 和 Ebbesen

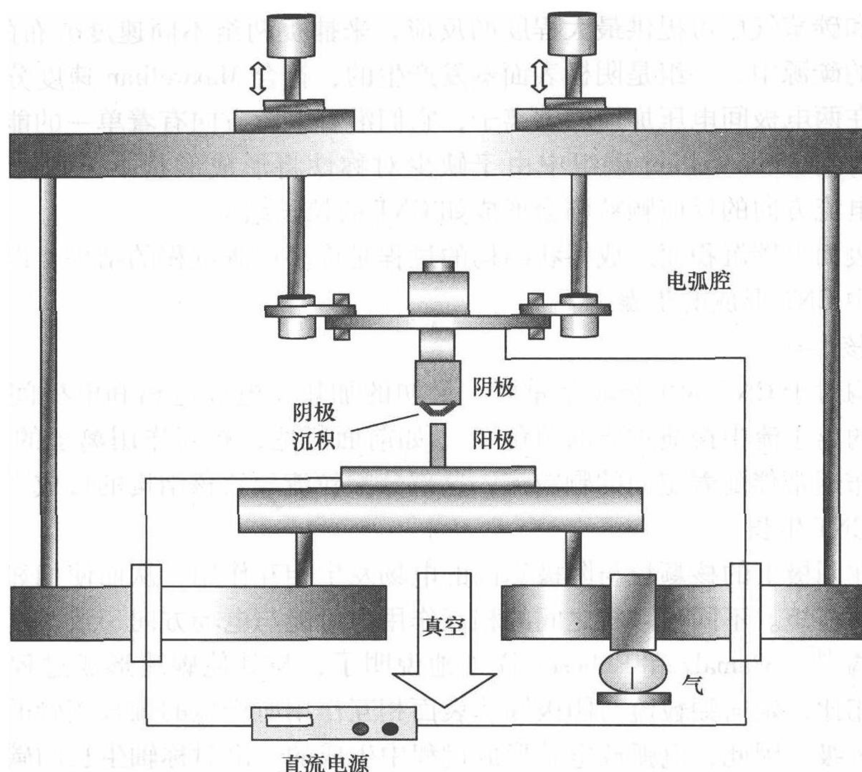


图 15.1　用于生产 CNT 的电弧放电装置示意图[9]

所述，在阴极的棒状富碳积炭上，碳颗粒的分布呈双峰状。一峰包括各种形状的小尺寸碳纳米颗粒；另一峰代表 CNT，其外径为 2～20nm，内径为 1～3nm，典型长度为微米级。碳在阴极沉积这一现象引起了研究人员的注意，CNT 形成机理的研究旨在解答有关该现象的关键性问题。

电弧放电方法中，影响 CNT 生产效率的物理条件包括电极之间的电压降、电弧的电流密度、电极间距、等离子体温度和电弧放电腔中氦气的压力等参数。

电参数包括阴极区域附近的空间电荷区。且因为阴极周围存在正空间电荷，所以阴极区域的电压降是最大的。电极间有中性氦原子与中性和电离态碳构成的气态混合物，这些气态混合物对于决定电弧的电离电位非常重要。电极之间的电压降应该稍小于这些气态混合物的最小电离电位，这对于保证电弧的稳定性很重要。缓冲气体引入的离子也许会引起离子电流不稳定，从而导致电弧不稳定。

研究证实，阴极表面附近的蒸气层最适合碳簇形成的反应。系统的冷却效果也会影响所生成的 CNT 的质量和生长结构。

15.4.2　电弧放电生成碳纳米管机理

在进行大量的实验和理论分析后，Gamaly 和 Ebbesen 提出了电弧放电腔中形成 CNT 的一系列步骤[2,11-13]。阴极表面附近的饱和碳蒸气层是固态石墨阴极蒸发的结

果，该饱和碳蒸气层可提供最大程度的反应，来捕捉两组不同速度分布的碳颗粒。两组竞争的碳源中，一组是阴极表面蒸发产生的，符合 Maxwellian 速度分布；另一组则包含在两电极间电压加速的碳离子，它们沿着电流方向有着单一的能量值。因此，可以看到，Maxwellian 碳组中由于缺少对称性将形成形状不可预知的随机碳簇，而沿电流方向的反应颗粒则会形成如 CNT 的拉长结构。

阴极表面上碳沉积而形成棒状结构的过程是许多层碳沉积的结果。以下是电弧放电过程中 CNT 形成的步骤。

（1）核形成

核结构对于 CNT 的生长非常重要。最初的加热、电极电离和电极间的气体在形成稳定的离子流中扮演重要的角色[10]。如前面所述，相互作用离子的最初 Maxwellian 分布通常伴随着定向的颗粒流，这部分颗粒流导致核结构的形成[11]。

（2）CNT 生长

凝结在阴极上的核颗粒与阴极套内的电场发生相互作用，从而使相邻的颗粒物内形成电偶极矩。不同核颗粒之间的相互作用力可能与电场方向一致，这会形成线状富碳结构[14]。Gamaly 和 Ebbesen 详细地说明了，与其他碳簇形成过程所生成的细长碳管相比，定向颗粒流与阴极固体表面相互作用所产生的细长碳管的强度要高出三个数量级。因此，电弧放电碳形成过程中生成的、沿对称轴生长的碳管比该过程中生成的、非定向随机的富勒烯分子更多。同时，Maxwellian 速度分布的碳颗粒继续形成小管，这有助于碳颗粒连接至正在生长的纳米管，从而形成 MWCNT。

（3）CNT 动力学

虽然带负电的 CNT 核被阴极套排斥，但是颗粒流提供的动量和阴极套边界上 CNT 拥有的初始速度使得一些核颗粒沉积在阴极表面[14]。来自美国密西根大学的 Keidar 和 Waas 确定了电弧放电腔中不同位置处形成 CNT 的相关参数[14]。他们总结出，长宽比较小的 CNT 会受等离子体流的影响，从而沉积在电弧放电腔壁面上；长宽比较大的 CNT 则会沉积到阴极表面上。CNT 通过与等离子流的相互作用所获得的速度和和 CNT 的长宽比依赖性等因素决定了 CNT 形成的具体位置——在电弧放电腔壁面上或是在阴极表面，如图 15. 2 所示。

电弧放电方法能大批量地生成 CNT，但是其代价却是质量的降低，因为 CNT 管壁的石墨化并不理想。美国西北大学的 Wang 等人[2]通过改变原有电弧放电腔的一些物理电气元器件，提高了采用该方法生成的巴基管（一种 CNT）的质量。加上钨丝作为特斯拉线圈的延伸，并指向电弧区域。特斯拉线圈的电晕放电会产生稳定的辉光放电，因此克服了传统的放电过程中阳极和阴极之间相互激发引起的电弧不稳定。图 15. 3 给出了传统的电弧放电和稳定的辉光放电形成 CNT 的过程中电极间电流的时间依赖性的差别。美国惠普（HP）公司的 Hewlett Packard 7090A 测量绘图系统被用来记录电弧放电和稳定辉光放电过程产生的辉光放电光谱。对于稳定辉光放电过程，测量结果显示，电流随时间发生的波动非常小，这表明该放电过程

是均匀而连续的；而另一方面，对于传统的电弧放电过程，其电流发生连续变化也意味着电弧放电过程是瞬间而不连续的。

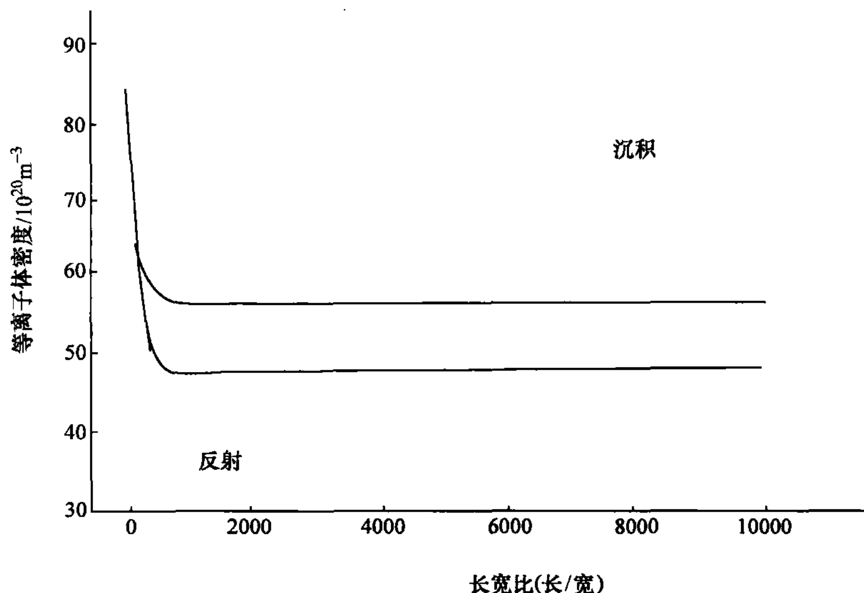


图 15.2 绘图表明，长宽比较大的 CNT 能够克服电动势障碍，因此能够通过阴极套而沉积在阴极上[14]

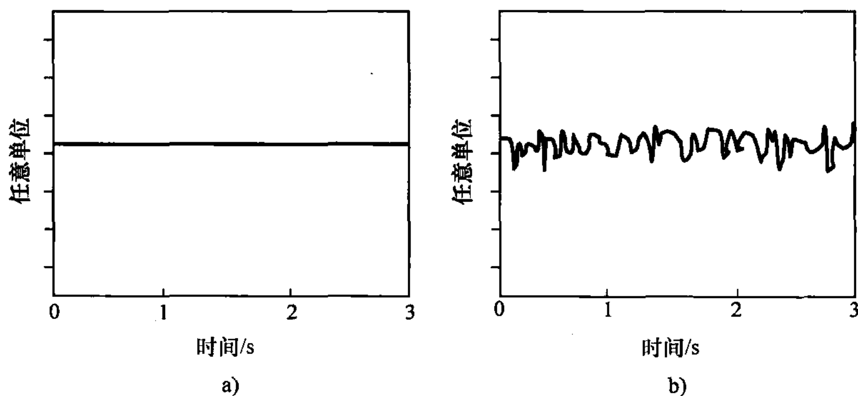


图 15.3 放电电流随时间的变化图[2]

a）稳定辉光放电过程 b）传统电弧放电过程

许多研究团队已经在从实验难度，纳米管的质量、产量和控制参数等角度，来研究和改善 CNT 的电弧放电技术。Journet 等人设计了一种生产 SWCNT 的电弧方法[15]，该方法生产的碳纳米管的质量同激光蒸发所产生的一样。中国的 Zhu 等人对电弧放电技术进行了有趣的修改：CNT 在装有水的容器中产生，因此不需要真空或者水冷腔。利用这种水介质电弧法[16]已生产出了高质量的 MWCNT。

15.5 激光蒸发法

20 世纪 90 年代早期，美国莱斯大学（Rice University）的 Smalley 及其同事通过使用高压电脉冲激光蒸发金属靶形成了不同的金属颗粒。用石墨靶代替金属靶，在惰性气体环境下把激光束照射到石墨的表面上，通过上述方法，该团队成功地研制出了 MWCNT[17]。

实验需要使用一个带有石英管的 Nd: YAG 氩激光器，石英管长 50cm 且位于温度控制电炉内。在石墨靶安放在石英管中后，石英管被密封起来，且控制炉腔内在温度达到 12000℃时保持压力小于 10mTorr 的真空度。能量为 250mJ 的高斯激光束发射的频率为 10Hz，脉冲宽度为 10ns。采用激光束扫描石墨靶的整个表面，以便在水冷却的锥形铜收集棒上沉积烟尘。图 15.4 给出了实验的具体情况。

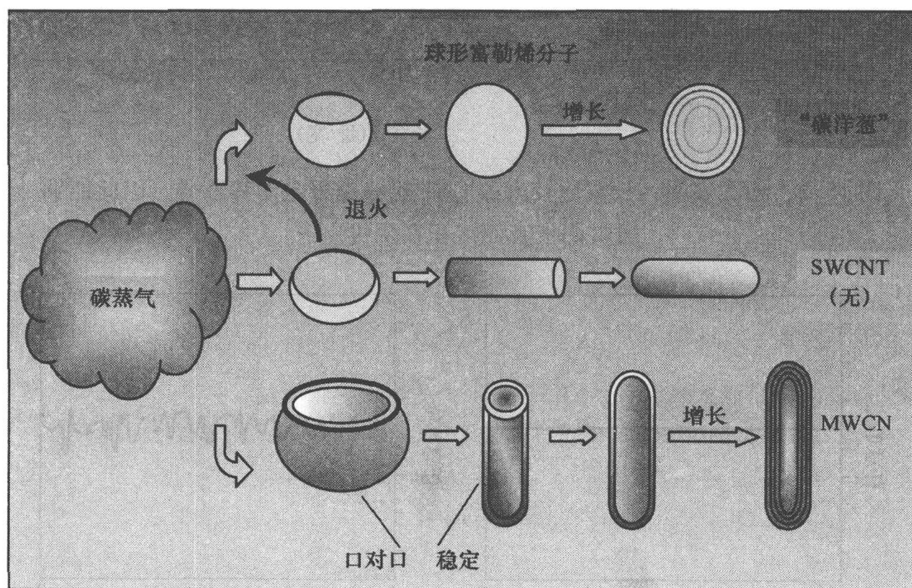


图 15.4 Smalley 及其同事[17]通过激光蒸发技术制作 CNT 时采用的实验装置示意图

球形富勒烯分子可能在环境温度接近 10000℃时形成，闭口碳管也是在如此高的温度条件下形成。如图 15.4 所示，Smalley 的团队观察到了较长的 MWCNT（微米级）存在。通常，在温度超过 10000℃时，腔体内不会有 MWCNT。由于高的退火温度，富勒烯的产物中应含有能量更稳定的球形富勒烯，而不是长碳纳米管。这被认为是在如此高的温度下长纳米管初期生成物两端相互封闭的结果。最终的富勒烯产物包含有 MWCNT 和被称为“碳洋葱”的球形碳分子。最终产物中缺少 SWC-NT，有效地解释了激光蒸发技术中 MWCNT 的形成过程。图 15.5 给出了在高退火温度下 CNT 仍能生成的原理。在气相机理的基础上，该团队猜想碳原子桥接在正

在生长的相邻两块石墨块边界上，因此拉长了开口式石墨块结构。

同年，莱斯量子研究所的 Guo 等人发明了通过激光蒸发技术催化 SWCNT 生长的工艺[18]。他们在激光蒸发过程中加入了如钴和镍等过渡金属混合物，来催化碳的蒸发过程。

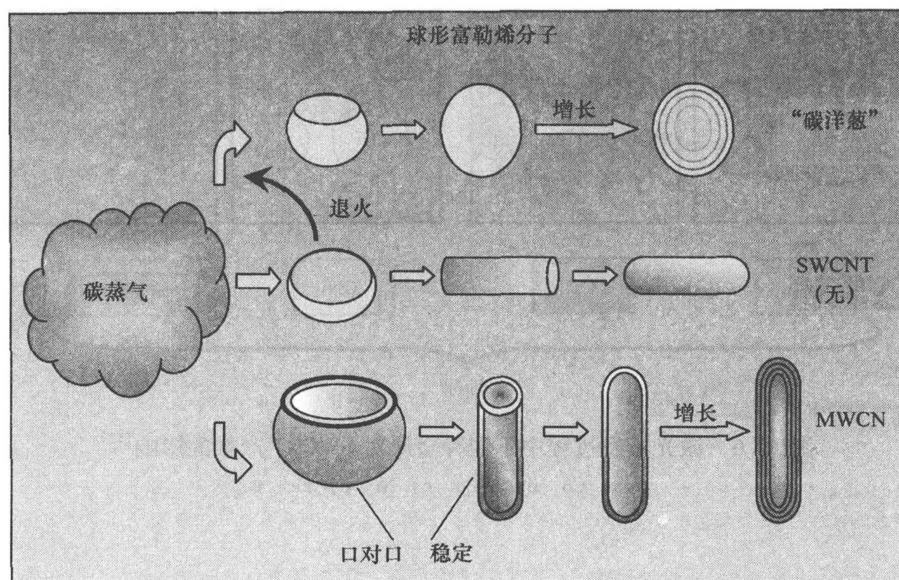


图 15.5　通过激光蒸发技术形成 CNT 的过程中富勒碳分支生成的路径图[17]

几年后，来自美国休斯敦的 Scott 和他的研究团队使用两束 Nd: YAG 脉冲激光照射含有特定比例钴和镍的石墨靶，从而建立了激光蒸发过程中 SWCNT 的生长机理理论[19]。该团队的研究表明，形成纳米管的碳源不仅来自石墨靶，同样也来自反应区存在的碳颗粒。激光蒸发的过程中形成的富勒烯分子也可作为碳源，这大大减少了 SWCNT 形成过程中的污染率。同期，来自日本 NEC 公司的 Yudasaka 等人深入研究了通过在激光蒸发法中加入钴、镍和镍钴催化剂而形成 SWCNT 的过程[12]。Iijima 和他的日本科学家团队发现，SWCNT 的产量取决于石墨靶中催化剂的组分，即钴和镍的含量。

图 15.6 形象地描绘了 SWCNT 的产量对金属物的依赖性[12]。如图 15.6a 所示，钴（Co）未能很好地和碳（C）融合，因此导致钴分布不均匀且 SWCNT 不能生长。如图 15.6b 所示，镍（Ni）和镍钴合金（NiCo）在溶化的碳中分布更加均匀，从而形成 SWCNT。如图 15.6c 所示，较低温度下镍（Ni）和碳（C）的化学反应活性降低，从而导致 SWCNT 的产量减少。如图 15.6d 所示，铁（Fe）溶解在碳（C）中，且混合物在室温下呈固溶液，这导致铁原子簇不能从 C-Fe 滴中分离出来，因此 SWCNT 不能生长。

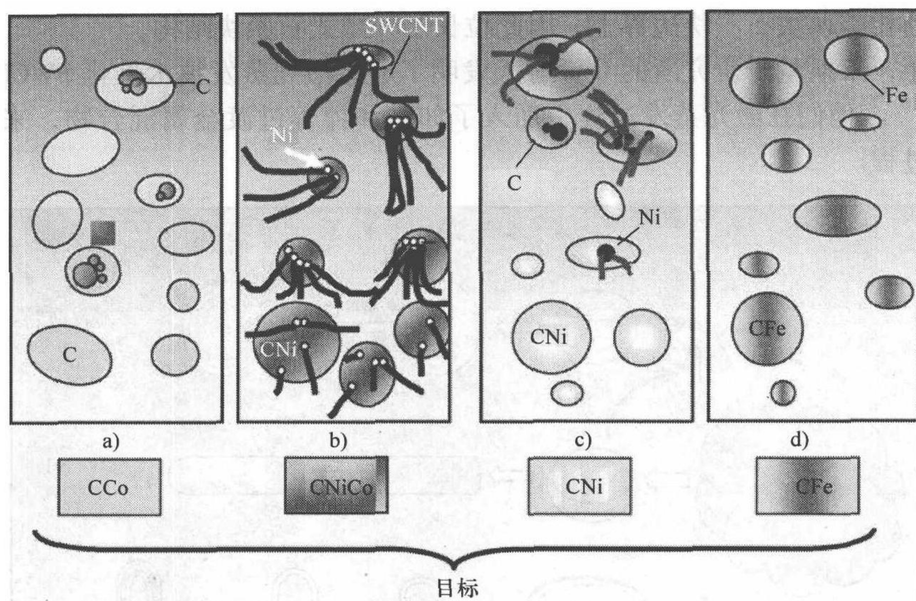


图 15.6 激光蒸发过程中不同种金属对 SWCNT 产量的影响[12]

a) Co b) NiCo c) Ni d) Fe

15.6 脉冲电晕放电法

2004 年，Mishra 等人通过在大气压力下使用脉冲电晕放电技术沉积甲烷，制备出了 CNT[20]。在这个过程中之所以能够成功制备出氢气和 CNT，是因为提高了内电极表面的电场。这种制备技术为大量制备用作能源的氢气和用于工业或学术研究的 CNT 铺平了道路。

几年后，来自日本的 Sano 和 Nobuzawa 通过在大气压下使用针电极进行电晕放电，制备出了 CNT[21]。在该技术中，碳源为氢气流中的甲烷。而观测发现，CNT 在针状阴极的末端形成。MWCNT 则在针状阴极末端的局部表面上形成，这是因为强电场提高了 CNT 的能量，从而使其在阴极末端形成独立的 MWCNT 团。

最近，来自韩国的 Uhm 等人发明了在大气压下使用便携式微波等离子体炬生产 CNT 的新技术[22]。在该技术中，乙炔用作碳源，而五羰铁（iron pentacarbonyl）则用作金属催化剂，同时使用高温炉来增加 CNT 的产量。

15.7 其他方法

催化裂解

1998 年，Cheng 等人通过使用浮动催化法在温度在 12000℃左右催化分解碳氢

化合物生产出了 SWCNT 束[8]。在不同的生长条件下，添加噻吩（thiophene）可增加 SWCNT 和 MWCNT 的产量。不久后，澳大利亚的一个研究组在氨气/氩气环境下、温度为 800～11000℃时，通过裂解酞菁铁（iron phthalocyanine）在玻璃和石英基板上生成了大量的 CNT[23]。定向 CNT 通过部分掩模或接触印制工艺被加工成微阵列。De-Chang Li 等人发明了一种通过热裂解合成定向 CNT 膜的方法。热裂解生长 CNT 的有关理论指出，这种方法中 CNT 的生长需要两种不同尺寸的铁纳米颗粒：较小的铁颗粒充当 CNT 成核过程的活性催化剂，而较大的铁颗粒作为 CNT 形成过程的碳原料。且裂解后 CNT 的竹状生长是碳原子沿着较大的铁颗粒扩散的结果。

用于合成 CNT 的电弧放电方法、激光蒸发方法和催化法等都能够大批量并且经济地生产 SWCNT 和 MWCNT。而采用这些方法生成的 CNT 难以整合到其他应用设备中；且在 CNT 的合成过程中，CNT 的生成位置和定向对齐等因素的实验可控性非常低。用于合成 CNT 的化学气相沉积法（CVD）已展示了大量生产高质量 CNT 的前景。具体而言，使用 CVD 方法能够生产出组织良好的 CNT 结构/阵列，而这些 CNT 结构/阵列可以轻易集成到电子器件、传感器、机械和化学设备中。

15.8　化学气相沉积法

CVD 是一种最常用的、基于催化剂的 CNT 生长技术。它被用于生产科研和工业所需的 CNT。这种方法能够很经济地生长大量的 CNT。它所生成的 CNT，不仅生长方向可控，而且长度最长可达 18mm[24]。在这种方法中，影响 CNT 生长的主要因素是催化剂的材料、催化剂颗粒的尺寸、相关支持物、温度、预处理时间、碳源和碳源的压力等。

15.8.1　影响 CNT 生长的参数

15.8.1.1　温度

温度影响所合成 CNT 的直径尺寸和类型，例如是形成 SWCNT 还是形成 WMCNT。实验中可以观察到，随着温度增加所合成 CNT 的直径也增大。在固定床反应器中，随着温度的增加，CNT 的平均外径从 20nm 增加到 150nm，CNT 生长速度则从 1.6μm/min 增加至 2.8μm/min[25]。相反，很多研究者没有观察到这个现象：随着温度的变化，CNT 外径发生显著的改变[26]。而 Nerushev 等人证明，CNT 的直径取决于颗粒物的尺寸、生长温度和碳流速度等多个因素，而不只是温度。在特定的临界条件下，能够生长出直径相同的 CNT[27]。因此，需要进一步的研究来探明 CNT 的生长过程对温度的依赖性。图 15.7 所示为 CNT 的生长速率和直径随温度的变化情况。

15.8.1.2　压力

流化床反应器（fluidized bed reactor，用于 FDCVD）通常在大气压下进行反应。

目前还没有显著的迹象表明，FDCVD 的反应过程会受压力变化的影响。研究人员已发现，在等离子体增强 CVD 技术中，通过控制压力能改变 CNT 的直径、质量和生长速率等参数[28]。随着压力的降低，CNT 直径增加、质量提高和生长速率变快。相比低压系统，高压系统中 CNT 的生长速率更高，直径更小，且石墨化特征更优良。具体而言，低压系统中，CNT 的生长速率为 0.1mm/min，CNT 直径在 60～80nm，且 CNT 会形成竹状结构；而高压系统中 CNT 的生长速率在 1～3mm/min，CNT 直径小于 30nm，CNT 呈良好的石墨化特征。

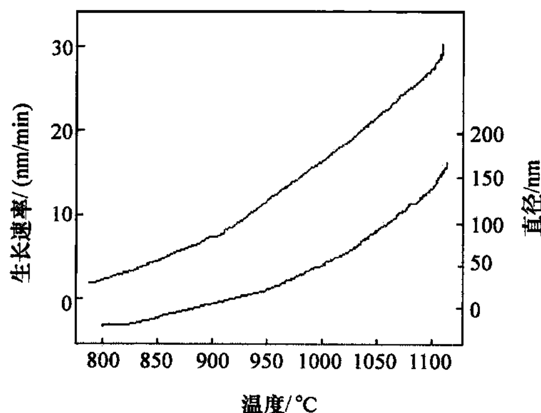


图 15.7　CNT 生长速率和直径随温度的变化示意图

15.8.1.3　碳源

CVD 工艺中使用的碳源如下：一氧化碳、甲烷、乙烯、乙炔[23]、苯[29]、樟脑[30]、甲醇[31]和乙醇[31]。碳源的不同结构如直链或者苯环，影响着生成的 CNT 的类型和热力学性质（如焓）。通过观察发现，甲烷和芳香烃分子有利于形成 SWCNT。Nishii 等人[32]和 Liu 等人[33]使用一氧化碳、甲烷和乙烯作为碳源生长 SWCNT。

15.8.1.4　金属催化剂

过渡金属催化剂常被用来生长 MWCNT 和 SWCNT。钴[34]、镍[35]、铁[36]的金属纳米颗粒和它们的合金在 CVD 工艺中充当催化剂。为了提高 CVD 工艺中 CNT 产物的选择性，人们把铂、钼、铜金属与这些金属催化剂结合使用。金属催化剂是 CNT 合成过程中一个很重要的参数，它决定了产物的碳沉积速率、产量、选择性和质量。且不同金属组成的合金催化剂比纯金属纳米颗粒催化剂更有优势。辛辛那提大学展示了目前最长的 MWCNT，长度为 18mm。它是通过一种新的复合催化剂合成的。此外，通过使用 FeZrN 等合金催化剂，使得在低温下生长 CNT 成为可能[37]。金属催化剂与基板表面的相互作用有助于理解催化剂在基板上的形态，从而有助于理解 CNT 的生长机理：底面生长或是末端生长。在化学气相沉积技术中，如氧化铝、氧化镁或二氧化硅等典型基板被用作催化剂的载体，以便把催化剂分散在基板表面，从而实现 CNT 的生长。

15.8.1.5　颗粒尺寸

颗粒物的尺寸在决定 CNT 的尺寸和类型（MWCNT 或 SWCNT）过程中扮演着重要的角色[38]。催化剂颗粒的尺寸决定 CNT 的性质这一机理现在并不明确，需要继续研究。研究表明，催化剂颗粒的尺寸同时决定 CNT 的生长速率和最高产量。在 CVD 中，催化剂纳米颗粒和 CNT 的直径存在着矛盾的关系。例如，在使用直径为 20nm 催化剂颗粒时，通过底面生长机理合成的 CNT 直径较小；而通过末端生长

机理合成的 CNT 的直径与催化剂颗粒的直径相同。此外，不论催化剂颗粒的尺寸大小，CNT 的直径可通过控制反应气体在反应室中停留的时间来改变[39]。

15.8.2　基本概念

在化学气相沉积过程中，合成 CNT 的两种气体（碳氢气体和工艺气体）被注入反应室中。乙炔、乙烯、乙醇、甲烷等是最常见的含碳气体，而氮气、氨气和氢气则用作工艺气体。在气体进入反应室之前，先准备好基板。基板通常是硅、玻璃或者铝的。金属催化剂纳米颗粒通过熔融、电子束蒸发和飞溅等方式沉积在基板上，用作 CNT 生长时的催化剂。之后，基板被安放到管反应室中，反应室的温度通常在 700～900℃，压力为标准大气压力。在反应过程中，注入的碳氢化合物在催化剂纳米颗粒附近分解，碳原子转移到金属颗粒的边界上并形成新的结构。图 15.8 所示为通过扫描电子显微镜（SEM）拍摄的 MWCNT 的显微镜图像。

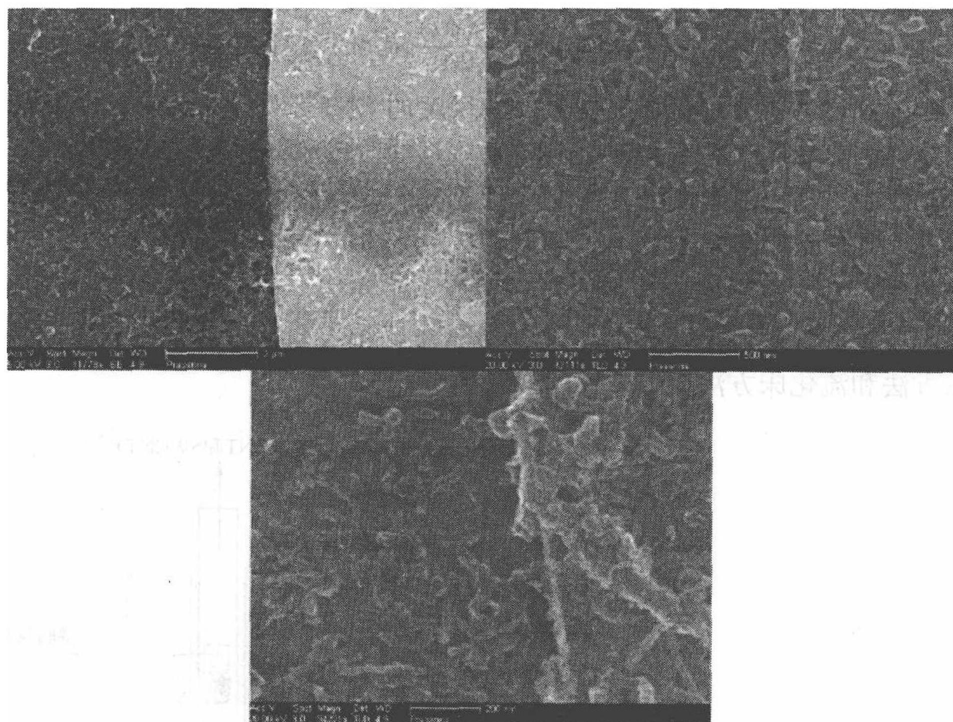


图 15.8　通过 CVD 技术合成的 MWCNT 的 SEM 图像（每个 MWCNT 的直径为 12～15nm）

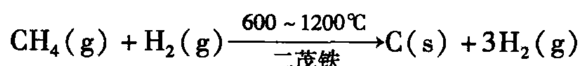
15.8.3　化学气相沉积法分类

本小节依据催化剂的类型、反应器的布置、生长模式和 CNT 产物的类型等标准对 CVD 工艺进行分类。

15.8.3.1　根据催化剂分类

CNT 的形状和尺寸取决于其生长条件和催化剂纳米颗粒。催化剂的尺寸决定

着 CNT 的半径，而催化剂的均匀分布则决定所制备的 CNT 是纯净且厚度均匀的。溶胶凝胶催化剂有助于合成一致的、孤立的、致密的 CNT[40]。用作基板的二氧化硅含有中等大小的孔洞，且孔洞内嵌有铁纳米颗粒。这种二氧化硅基板是采用溶胶凝胶法制备的。经过 48h 的生长，在这种二氧化硅基板上就形成了 2mm 长的 CNT[41]。通过物理蒸发或以一种简单且最常用的溅射方法就能把金属纳米颗粒催化剂嵌入二氧化硅基板。然而，在气相金属催化剂方法中，催化剂和碳氢化合物气被一起注入到管反应器中，催化反应在气相中进行[42]。通过激光蒸发能产生碳、镍和钴的混合气体，之后对这些混合气体在 1200℃ 凝结，就会形成 SWCNT。同样，蒸发掺有 Ni 和 Co 的石墨棒也会形成 SWCNT。SWCNT 也能由苯和二茂铁（$C_{10}H_{10}Fe$）的混合气体在氢气流中合成。类似地，日本 NEC 公司[43]利用高纯度的甲烷和氢气合成了 CNT。当温度为 750℃ 时，二茂铁被用作催化剂。在二茂铁气体的催化下，甲烷气体可分解产生碳。反应如下：



$$CH_4(g) + H_2(g) \xrightarrow[\text{二茂铁}]{600 \sim 1200℃} C(s) + 3H_2(g)$$

本小节上述的所有催化剂类型中，大尺度的 CNT 都是通过气相金属催化剂合成的。这是因为使用气相金属催化剂时，CNT 能免受催化剂载体的束缚，且反应能够持续发生，所以能形成大尺度的 CNT。

15.8.3.2 根据反应器分类

合成 CNT 时，管式反应器可垂直布置或水平布置。在固化床方法[44]中，反应器是水平布置的，而流化床法中[45]它是垂直布置的。图 15.9 和 15.10 所示分别为固化床方法和流化床方法反应装置的示意图。

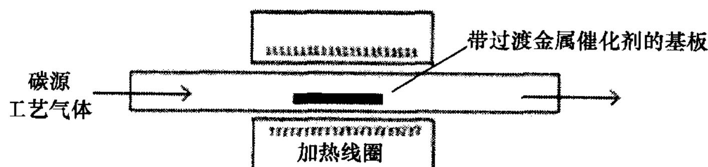


图 15.9 采用固化床方法的 CVD 反应器原理图（该反应器可用于合成直径在 0.8 ~ 40nm 的 MWCNT 和 SWCNT）[45]

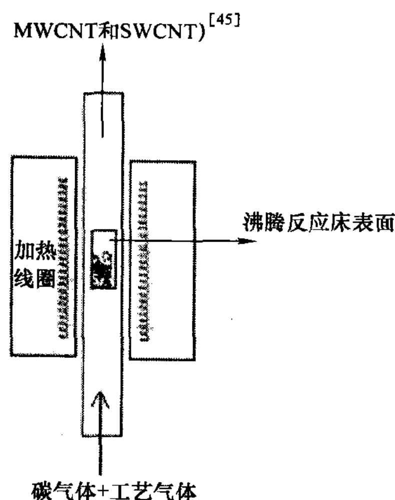


图 15.10 采用流化床方法的 CVD 反应器原理图（该反应器可用于合成直径在 3 ~ 50nm 的 MWCNT）[45]

固化床 CVD 反应器中 CNT 的体积产量要小于流化床反应器中的产量。这是因为，与固化床 CVD 反应器相比，在流化床 CVD 反应器中石英舟表面存在更多的催化剂，而这只会增加反应床的深度。因此，石英舟底部的残留催化剂粉末面临着扩散局限性，从而降低了催化剂的整体活性。人们已经总结出了影响 CNT 生长的不同参数。Kathyayini 等人[46]和 Zeng 等人[47]已经证明，使用等量的催化剂时，对比接触表面积较大和接触面积减半两种状况，催化剂的接触表面积较大时的 CNT 的产量较高。这是因为，当催化剂的接触面积较大时，发生气体间反应的催化剂面积也更大，从而使 CNT 的产量更高。在流化床 CVD 反应器中，气体连续混合，这增加了催化剂的活性表面面积，因此能够大规模生产 CNT。这也就消除了流化床反应器方法的扩散局限性。此外，在流化床反应器中，如果工艺气体的流速在流化速度以下，这反而会减少射流效应。

15.8.3.3　根据生长机理分类

这种分类的标准是，金属催化剂纳米颗粒与 CNT 之间的相对位置，前者在后者的末端还是底面上。这种相对位置取决于金属催化剂和基板底面之间的体积/表面扩散和相互作用强度。人们认为，在催化剂和基板间的相互作用较弱时，如界面能量较低，会发生末端生长；相互作用较强时[48]，则会发生底端生长。铁金属催化剂和铝基板之间的底面生长模式，是由于它们之间存在着较强的键合作用力。图 15.11 所示为 CNT 的两种生长机理。除了以上说明的参数，生长机理还取决于本书 15.8.3 节中讨论的反应温度。

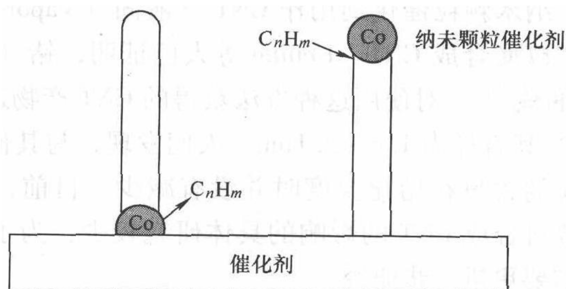


图 15.11　CNT 的两种生长机理（底面生长和末端生长）的示意图[48]

15.8.3.4　根据合成碳纳米管的类型分类

SWCNT 和 MWCNT 这两类 CNT 都能使用 CVD 方法进行生长。温度会强烈影响 CVD 过程中形成的 CNT 的具体种类：SWCNT 和 MWCNT。通常，在中等温度（500～800℃）下会形成 MWCNT；而温度更高（>800℃）时，则趋向生成 SWCNT。同样，金属催化剂的尺寸也决定着 CVD 所生长的 CNT 的性质。

表 15.1 给出了常用 CNT 生产技术之间的比较。图表描述了电弧放电、激光蒸发和化学气相沉积（CVD）法的优点和缺点。

表 15.1 电弧放电、激光蒸发和 CVD 技术的比较

合成方法类别	电弧放电法	激光蒸发法	CVD
首创者	Iijima（1991）	guo 等人（1995）	Yacaman 等人（1993）
实现方法	在惰性气体环境中，通过直流电弧蒸发在石墨棒表面合成 CNT	使用激光照射过渡金属靶来蒸发含有金属的石墨	在工艺气体的参与下，将碳氢化合物气体沉积在过渡金属靶的表面上
CNT 的类型	SWCNT 和 MWCNT	SWCNT	SWCNT 和 MWCNT
产率	<75%	<75%	>75%
理想温度	>3000℃	>3000℃	>1200℃
理想压力	50～7600mTorr① （一般在真空下）	200～750mTorr	760～7600mTorr （一般在大气压下）
优点	简单，不昂贵，生产的 CNT 质量高	常温下生成相对高质量的 SWCNT	使用 FDCVD 技术够生成大尺寸的 CNT
缺点	需要高温和不能大规模生产	技术昂贵和不能生产大尺寸的 CNT	生成的 CNT 质量不佳

① 1mTorr＝0.133Pa。

15.9 气液固-化学气相沉积法

在这种技术中，纳米颗粒催化剂用作 CNT 气液固（Vapor-Liquid-Solid，VLS）生长过程的催化剂，以便合成 CNT。Uchino 等人已证明，锗（Ge）纳米颗粒能够作为 CNT 气液生长的核[13]。对使用这种方法获得的 CNT 产物进行拉曼测量，确定产物中含有 SWCNT，其直径为 1.6～2.1nm。人们发现，与其他金属纳米颗粒催化剂不同，锗纳米颗粒的含量在熔化温度时并没有减少。目前，旨在分析这种 CNT 生长技术中不同参数对合成 CNT 的影响的具体研究较少，为了弄明白这些参数对 CNT 生长的影响，需要更进一步研究。

参 考 文 献

1. Iijima S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, *354*(6348): 56–58.
2. Wang XK, Lin XW, Dravid VP, Ketterson JB, and Chang RPH. (1995). Stable glow discharge for synthesis of carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, *66*(4): 427–429.
3. Iijima S and Ichihashi T. (1993). Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, *363*(6430): 603–605.
4. Bethune DS, Klang CH, de Vries MS, Gorman G, Savoy R, Vazquez J, and Beyers R. (1993). Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*, *363*(6430): 605–607.
5. Dai H. (2002). Carbon nanotubes: synthesis, integration, and properties. *Acc. Chem. Res.*, *35*(12): 1035–1044.

6. Oberlin A, Endo M, and Koyama T. (1976). Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. *J. Cryst. Growth*, *32*(3): 335–349.
7. Ebbesen TW and Ajayan PM. (1992). Large-scale synthesis of carbon nanotubes. *Nature*, *358*(6383): 220–222.
8. Cheng HM, Li F, Su G, Pan HY, He LL, Sun X, and Dresselhaus MS. (1998). Large-scale and low-cost synthesis of single-walled carbon nanotubes by the catalytic pyrolysis of hydrocarbons. *Appl. Phys. Lett.*, *72*(25): 3282–3284
9. Ando Y, Zhao X, Sugai T, and Kumar M. (2004). Growing carbon nanotubes. *Mater. Today*, *7*(10): 22–29.
10. Gamaly EG and Ebbesen TW. (1995). Mechanism of carbon nanotube formation in the arc discharge. *Phys. Rev. B*, *52*(3): 2083.
11. Harris PJF, Tsang SC, Claridge JB, and Green MLH. (1994). High-resolution electron microscopy studies of a microporous carbon produced by arc-evaporation. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, *90*: 2799–2802.
12. Yudasaka M, Yamada R, Sensui N, Wilkins T, Ichihashi T, and Iijima S. (1999). Mechanism of the effect of NiCo, Ni and Co catalysts on the yield of single-wall carbon nanotubes formed by pulsed Nd:YAG laser ablation. *J. Phys. Chem. B*, *103*(30): 6224–6229.
13. Uchino T, Bourdakos KN, de Groot CH, Ashburn P, Kiziroglou ME, Dilliway GD, and Smith DC. (2005). Metal catalyst-free low-temperature carbon nanotube growth on SiGe islands. *Appl. Phys. Lett.*, *86*(23): 233110.
14. Keidar M and Waas AM. (2004). On the conditions of carbon nanotube growth in the arc discharge. *Nanotechnology*, *15*(11): 1571–1575.
15. Journet C, Maser WK, Bernier P, Loiseau A, Lamy de la Chapelle M, Lefrant S, Denlard P, Lee R, and Fischer JE. (1997). Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. *Lett. Nat*, *388*: 756–757.
16. Zhu HW, Lia XS, Jianga B, Xua C, Zhua Y, and Chenb DWX. (2002). Formation of carbon nanotubes in water by the electric-arc technique. *Chem. Phys. Lett.*, *366*(5–6): 664–669.
17. Guo T, Nikolaev P, Rinzler AG, Colbert DT, Smalley RE, and Tomanek D. (1995). Self-assembly of tubular fullerenes. *J. Phys. Chem. B*, *99*(27): 10694–10697.
18. Guo T, Nikolaev P, Thess A, Colbert DT, and Smalley RE. (1995). Catalytic growth of single-walled manotubes by laser vaporization. *Chem. Phys. Lett.*, *243*(1–2): 49–54.
19. Scott CD, Arepalli S, Nikolaev P, and Smalley RE. (2001). Growth mechanisms for single-wall carbon nanotubes in a laser-ablation process. *Appl. Phys. A* *72*(5): 573–580.
20. Mishra LN, Shibata K, Ito H, Yugami N, and Nishida Y. (2004). Pulsed corona discharge as a source of hydrogen and carbon nanotube production. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, *32*(4): 1727–1733.
21. Sano N and Nobuzawa M. (2007). Localized fabrication of carbon nanotubes forest at a needle electrode by atmospheric pressure corona discharge. *Diamond Relat. Mater.*, *16*(1): 144–148.
22. Uhm HS, Hong YC, and Shin DH. (2006). A microwave plasma torch and its applications. *Plasma Sources Sci. Technol.*, *15*(2): S26–S34.
23. Ren ZF, Huang ZP, Xu JW, Wang JH, Bush P, Siegal MP, and Provencio PN. (1998). Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass. *Science*, *282*(5391): 1105–1107.
24. Physorg (2007). Researchers shatter world records with length of latest carbon nanotube arrays, University of Cincinnati, Cincinnati, OH.
25. Lee YT, Park J, Choi YS, Ryu H, and Lee HJ. (2002). Temperature-dependent growth of vertically aligned carbon nanotubes in the range 800–1100°C. *J. Phys. Chem. B*, *106*(31): 7614–7618.
26. Lee YT, Kim NS, Park J, Han JB, Choi YS, Ryu H, and Lee HJ. (2003). Temperature-dependent growth of carbon nanotubes by pyrolysis of ferrocene and acetylene in the range between 700 and 1000°C. *Chem. Phys. Lett.*, *372*: 853–859.
27. Nerushev OA, Morjan RE, Ostrovskii DI, Sveningsson M, Jonsson M, Rohmund F. and Campbell EEB. (2002). The temperature dependence of Fe-catalysed growth of carbon nanotubes on silicon substrates. Paper presented at the Physica B: Condensed Matter, Tsukuba, Japan.
28. Hsun Lin C, Hsing Lee S, Ming Hsu C, and Tzu Kuo C. (2004). Comparisons on properties

and growth mechanisms of carbon nanotubes fabricated by high-pressure and low-pressure plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Diamond Relat. Mater.*, *13*(11–12): 2147–2151.

29. Tian Y, Hu Z, Yang Y, Wang X, Chen X, Xu H, Wu Q, Ji W, and Chen Y. (2004). In situ TA-MS study of the six-membered-ring-based growth of carbon nanotubes with benzene precursor. *J. Am. Chem. Soc.*, *126*(4): 1180–1183.
30. Andrews RJ, Smith CF, and Alexander AJ. (2006). Mechanism of carbon nanotube growth from camphor and camphor analogs by chemical vapor deposition. *Carbon*, *44*(2): 341–347.
31. Chhowalla M and Emrah UH. (2005). Investigation of single-walled carbon nanotube growth parameters using alcohol catalytic chemical vapour deposition. *Nanotechnology*, *16*: 2153–2163.
32. Nishii T, Murakami Y, Einarsson E, Masuyama N, and Maruyama S. (2005). *Synthesis of single-walled carbon nanotube film on quartz substrate from carbon monoxide*. Paper presented at the Conference on Experimental Heat Transfer, Fluid Mechanics, and Thermodynamics, Matsushima, Miyagi, Japan.
33. Liu C, Chang N, Chang Y, Hsu J, and Chang S. (2007). Preheated carbon source for carbon nanotube synthesis. In *Proceedings of the 35th International MATADOR Conference*, Taipei, Taiwan, pp. 3–6.
34. Yasuo K, Takeru N, Mizuhisa N, and Michio N. (2007). Infrared reflection absorption spectroscopy investigation of carbon nanotube growth on cobalt catalyst surfaces. *Appl. Phys. Lett.*, *90*(7): 073109.
35. Lee K-H, Baik K, Bang J-S, Lee S-W, and Sigmund W. (2004). Silicon enhanced carbon nanotube growth on nickel films by chemical vapor deposition. *Solid State Commun.*, *129*(9): 583–587.
36. Yunyu W, Zhiquan L, Bin L, Paul SH, Zhen Y, Li S, Eugene NB, and Robert JN. (2007). Comparison study of catalyst nanoparticle formation and carbon nanotube growth: support effect. *J. Appl. Phys.*, *101*(12): 124310.
37. Shiroishi T, Sawada T, Hosono A, Nakata S, Kanazawa Y, and Takai M. (2003). *Low temperature growth of carbon nanotube by thermal CVD with FeZrN catalyst*. Paper presented at the Vacuum Microelectronics Conference.
38. Li Y, Kim W, Zhang Y, Rolandi M, Wang D, and Dai H. (2001). Growth of single-walled carbon nanotubes from discrete catalytic nanoparticles of various sizes. *J. Phys. Chem. B*, *105*(46): 11424–11431.
39. Grill A, Neumayer D, and Singh D. (2003). US Patent No. 20050089467.
40. Liao XZ, Serquis A, Jia QX, Peterson DE, Zhu YT, and Xu HF. (2003). Effect of catalyst composition on carbon nanotube growth. *Appl. Phys. Lett.*, *82*(16): 2694–2696.
41. Xie SS, Chang BH, Li WZ, Pan ZW, Sun LF, Mao JM, Chen XH, Qian LX, and Zhou WY. (1999). Synthesis and characterization of aligned carbon nanotube arrays. *Adv. Mater.*, *11*(13): 1135–1138.
42. Kim SH and Zachariah MR. (2007). Gas-phase growth of diameter-controlled carbon nanotubes. *Mater. Lett.*, *61*(10): 2079–2083.
43. Qin LC. (1997). CVD synthesis of carbon nanotubes. *J. Mater. Sci. Lett.*, *16*: 457–459.
44. Khare R and Bose S. (2005). Carbon nanotube based composites – A review. *J. Minerals Mater. Char. Eng.*, *4*(1): 31–46.
45. See CH and Harris AT. (2007). A review of carbon nanotube synthesis via fluidized-bed chemical vapor deposition. *Ind. Eng. Chem. Res.*, *46*(4): 997–1012.
46. Kathyayini H, Nagaraju N, Fonseca A, and Nagy JB. (2004). Catalytic activity of Fe, Co and Fe/Co supported on Ca and Mg oxides, hydroxides and carbonates in the synthesis of carbon nanotubes. *J. Mol. Catal. A*, *223*(1–2): 129–136.
47. Zeng X, Sun X, Cheng G, Yan X, and Xu X. (2002). Production of multi-wall carbon nanotubes on a large scale. *Phys. B*, *323*: 330–332.
48. Baddour CE and Briens C. (2005). Carbon nanotube synthesis: A review. *Int. J. Chem. Reactor Eng.*, *3*: R3.

第 16 章　纳米电子器件中碳纳米管的性能

Vindhya Kunduru, Yamini Yadav, Shalini Prasad

16.1　简介

碳有一种令人难以置信的性能，即它能自如地以不同比例构成物理结构完全不同的分子。现代有机化学的开端是，科学家们对使用碳化合物合成过程中生成的碳簇进行实验日益增长的兴趣。有了对碳的一种普遍存在形式——石墨的深刻理解，人们就开始了对与碳相关的化合物进行研究。在碳簇中发现了痕量 C_{60} 分子，它是一个足球状的富勒烯分子，由 60 个碳原子构成，且这 60 个碳原子分布在一个切顶二十面体[1]的顶点上。Kratschmer 等人发现了大量生成 C_{60} 分子的方法，这为全球各地科学家、化学家和材料科学专家们对与碳相关的化合物进行大规模研究提供了平台。

日本 NEC 公司实验室的电子显微镜专家 Iijima[2]，在一个电弧蒸发箱的阴极发现了管形的富勒烯。而在这之前，该领域内一直无重大发现的报道。此后，电弧蒸发工艺导致了高质量的 CNT[3] 大规模生产。1992 年 Iijima 发表了第一篇关于 CNT 的论文——《石墨碳的螺旋状微管》（Helical Microtubles of Graphitic Carbon），这开辟了 CNT 研究的新纪元。形象地说，我们可以这样来理解 CNT，它更像一个加长的富勒烯分子，在其两端各带有半个巴基球，以形成一个囊状密封碳结构。图 16.1 所示为一个单壁碳纳米管（SWCNT）的三维图（注意，这幅图只描述了 SWCNT 的基本形态，它并不包含六边形骨架）。

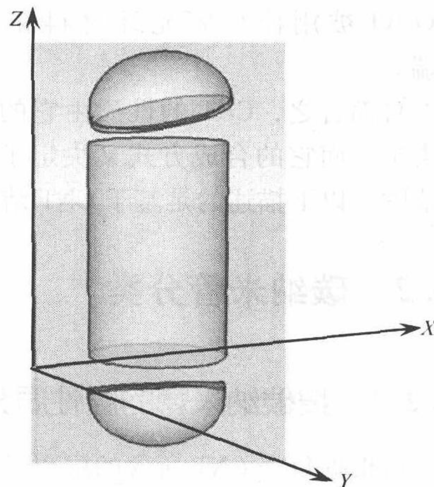


图 16.1　SWCNT 三维图
（其两端各带半个富勒烯分子）

通过扫描隧道显微镜进行的相关研究有力证明了，CNT 能够以各种各样的手性形状[4]和层次结构[2]存在。使用原子力显微镜进行的相关研究揭示了 CNT 表现出的令人惊异的机械性质[5]和电气性质[6]。根据 CNT 的层次性质，它可被分成两大主要类型——单壁碳纳米管（SWCNT）和多重壁纳米管（MWCNT）。在合成

CNT 时，存在接触反应和非接触反应两种方式，而非接触反应的电弧蒸发方法更普遍。这不仅是因为它能大批量地生产高质量的 CNT，而且还因为这种机制背后的工作原理与其他技术相比得到了更好的理解。

在碳纳米技术的发展潮流中，SWCNT 有更好的前景，这归功于它们巨大的表面积、高的纵横比和其能为各种功能提供大容量的场所等良好性能。SWCNT 现主要用于电子产业，即以其分子量子线[7]来代替互连网线，这预示着很高的传导率。最近晶体管领域的进步已证明，基于 SWCNT 的场效应晶体管具有高效益、高转换速度等优良的设备特性，而且其在室温下完全可用[8]。

MWCNT 被更多的外层加强，在形态上与 SWCNT 不同。其内的电子转移不能被当作一维传导，因为在其内部有许多层的石墨原子层，这些石墨层围绕在最内层圆柱的周围，如图 16.2 所示。大多数原子力显微镜技术用于对 MWCNT 的拉伸和弹性性质进行研究[9,10]。对 MWCNT 机械性能进行的有关研究，已引发了 MWCNT 在消费产品的工业化和商业化等方面的建设性应用。例如，在扫描探测显微镜中，MWCNT 被用作加固光纤材料和场发射尖端。

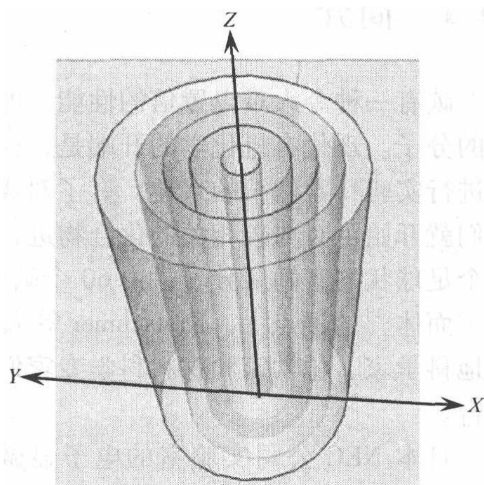


图 16.2 一个由五个同轴圆柱体构成的 MWCNT 三维图，$N=5$

总而言之，CNT 的性质由它的合成方式决定，而它的合成方式又决定了它的适用范围。以下描述的是基于 CNT 结构和电学性质的各种不同的分类方法。

16.2 碳纳米管分类

16.2.1 按碳纳米管的层性质分类

可根据每个 CNT 所含的层数对 CNT 进行分类。

与 SWCNT 相比，研究人员对 MWCNT 进行的实验观察更加确凿。这得归功于一个事实——MWCNT 的发现比 SWCNT 更早。与 MWCNT 相比，SWCNT 的调查和研究数据出现得更晚，而且相对于实验性而言，这些数据更多是概念性的。图 16.3所示为各类 CNT，其分类标准是单个 CNT 所含的层数。

16.2.1.1 多壁碳纳米管

MWCNT 由直径不同的同轴圆柱体构成。MWCNT 首先在电弧放电箱内部的阴极灰中被发现，它是阴极表面上一种硬的石墨沉淀物。在阴极灰中，MWCNT 呈束

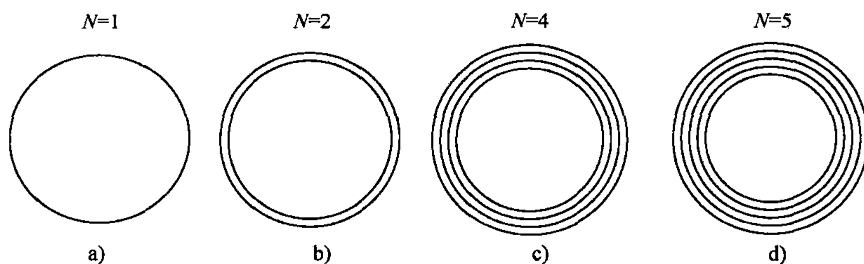


图 16.3　描述 CNT 层次性质的截面图（图中，N 为构成每个 CNT 的层数）
a）单壁碳纳米管　b）双壁碳纳米管　c）四层壁碳纳米管　d）五层壁碳纳米管

状，且和其他各种石墨结构混在一起。Iijima[2] 对 MWCNT 进行了首次研究观察，观测数据表明 MWCNT 的各层相互分开，且间距为 0.34nm。高分辨率的透射电子显微镜数据显示，MWCNT 的最外层圆柱直径在 2.5～30nm，其长度大概在几纳米到几毫米。

沿着其长度方向，大多数 MWCNT 并未保持其原始层数，即同轴圆柱体数目沿着长度方向减小。发生这种现象的原因是，沿其长度方向经过一定长度后，MWCNT 的最内层壁面就会开始合并，其他内层壁面也会逐渐合并。

CNT 中心孔的有效加盖导致了其层数的减少。覆盖终端形状各异，且这些形状可由高分辨率的透射电子显微镜显示。图 16.4 所示为 MWCNT 加盖的示意图。

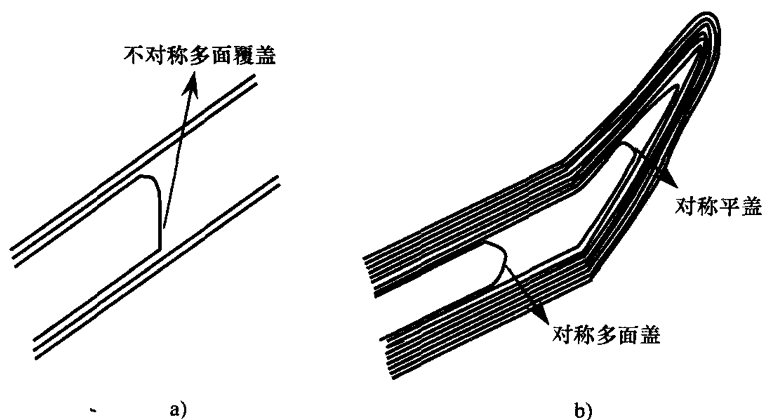


图 16.4　MWCNT 纵断面的加盖现象
a）$N=3$ 的 MWCNT，加盖后 $N=2$　b）$N=9$ 的 MWCNT，覆盖多个端盖后 $N=6$

16.2.1.2　双壁碳纳米管

尽管双壁碳纳米管（DWCNT）可划分为 MWCNT 的子类，但其特性却更类似于 SWCNT。然而，这种双壁性质给予了它们特殊的电气、化学和机械特性。这使得它们在某些应用上是独一无二的。DWCNT 与同轴电缆类似。同轴电缆的外层覆盖物为其内芯提供隔离层，同理，DWCNT 的外管将内管与环境因素隔离，从而维

持它的纯正。换句话说，在不影响内芯的前提下，外管成为了 DWCNT 与外界电气或气体实验系统之间的界面。此外，外管还能用作各种官能团的良好宿主，因此，这使得外壳成为很好的功能表面，而将内管主要留作电子转移的通道。

人们正在探究把 DWCNT 用作分子轴承和圆柱分子电容的可能性[11]。许多研究小组已深入调查了 DWCNT 的电子和结构性能，且发现特定种类的 DWCNT 内的“电子秤动”耦合有可能实现 MWCNT 的超导功能[12]。图 16.3b 所示为典型 DWCNT 的截面图。

16.2.1.3 单壁碳纳米管

如前所述，SWCNT 的发现晚于 MWCNT。经过了大量的研究之后，科学研究组才宣布合成这种结构。最早的 SWCNT 由两个独立的团队分别合成，这两个团队中有来自日本 NEC 公司的 Iijima 和来自美国 IBM 加州公司的 Donald Bethune。最初合成的 SWCNT 是缠绕的或卷曲的而不是直的、管状的，其直径仅为 1nm，由碳碎片的若干微粒构成。之后，人们对 SWCNT 的合成进行了大量研究，这提高了目前所合成 SWCNT 的质量。SWCNT 常以阵列形式或紧密的束状形式出现。然而，Bethune 等人[13]已发现了单独出现的 SWCNT。根据大多数研究推测，SWCNT 的直径最可能循环变化。Ruoff 和他的团队[14]观察到，由于独立管壁之间的范德华力，有时 CNT 的圆柱对称性被相邻管拉平了。高分辨率的透射电子显微镜图像表明，这种变形是沿着两个 SWCNT 的壁面接触区发生的。来自美国 IBM 纽约公司的另一个研究团队，则采用范德华力对基板上 SWCNT 的影响来支持他们的发现。他们的研究表明，基板上各 SWCNT 壁面之间的范德华力导致了 SWCNT 的径向和轴向变形，改变了每个纳米管的总体几何形状。SWCNT 的这种变形可能会对吸附纳米管的电学性质造成更深远的影响。

典型 SWCNT 的截面示意图如图 16.3a 所示。

16.2.2 基于手性的分类

CNT 由石墨板构成，在这些石墨板中碳原子形成了一个完美的整体。这个整体在结构上非常类似于一个钢丝网，其组成单元为六角形晶包，而碳原子则占据了所有的晶包顶点。把单个 SWCNT 的结构看做理想模型，我们可把其结构想象一个标准的管，这个管由一块石墨板首尾相连地卷制而成，且管的两端均盖上半球状的盖子——半个富勒烯分子。在尝试去理解手性的含义时，我们忽略纳米管两端的盖子，假想其长度远大于直径。手性准确定义了石墨板沿管轴卷起时扭曲的程度。换句话说，手性取决于石墨板卷起时沿管轴的扭曲量。

手性矢量用于计算每个管的手性。下面给出简单的解释和说明，以便理解计算一个理想 SWCNT 分子手性矢量所需的步骤。现在，假设有一块无缺陷的石墨板，它构成了我们探究的 SWCNT 分子，且这块石墨板蔓延至一个二维晶格结构。这个二维晶格结构由许多个六角形晶胞组成。具体来说，这些六角形晶胞以一种方式结

合在一起，就形成了这块石墨板。

根据 Dresselhaus 等人[15]编著的相关书籍，手性矢量定义了各种管的结构，且将之标记为 C，有

$$C = na_1 + ma_2 \tag{16.1}$$

式中，a_1和 a_2为石墨板晶格单元的基矢量；n 和 m 为手性系数，且 $n > m$。当石墨板首尾相连地卷为 CNT 时，其端部的手性矢量相遇，且石墨板成为 CNT 的壁面。因此手性矢量形成了 SWCNT 环形横截面的圆周。

手性指数的不同值描述了 CNT 中不同类型的扭曲。下面进一步讨论和说明各种不同的手性。手性类型决定了 CNT 的电学性质。进一步研究，请阅读本章 16.2.3 节，该节说明了 CNT 的电气性质。

16.2.2.1　扶手椅

在扶手椅结构的 SWCNT 分子中，手性系数 n 与 m 总是相等的，即对于所有扶手椅结构 $n = m$。图 16.5 给出了一个扶手椅 SWCNT，它是由一个石墨板晶格以一定手性角度卷制而成的。图 16.5 所示结构根据 Dr. Harris 的《碳纳米管及相关结构》（Carbon nanotubes and related structures）改编而成，该图描述了扶手椅 CNT 的结构。图中的矩形框旨在描述，把矩形框的长边当作圆柱轴，且二维石墨板沿长边卷动时，板上晶格单元的方向。

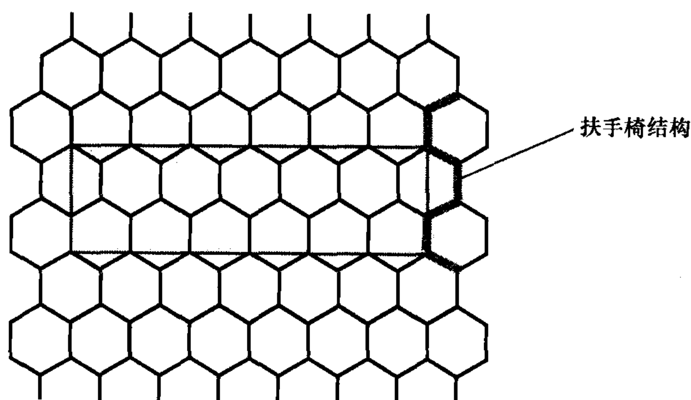


图 16.5　扶手椅结构的晶格单元

16.2.2.2　锯齿形

锯齿形 SWCNT 的手性指数 m 总为零，即所有锯齿形结构 $m = 0$。图 16.6 所示为一个锯齿形 SWCNT，它由一个二维石墨板晶格以一定角度首尾相连卷制而成。

图 16.6 所示结构也是根据 Dr. Harris 的《碳纳米管及相关结构》改编而来，描述了一个 CNT 以矩形框作为轴线卷起时的锯齿形结构。

16.2.2.3　手性型

如果 SWCNT 的结构既非扶手椅结构也非锯齿形结构，则其必定是手性的。任

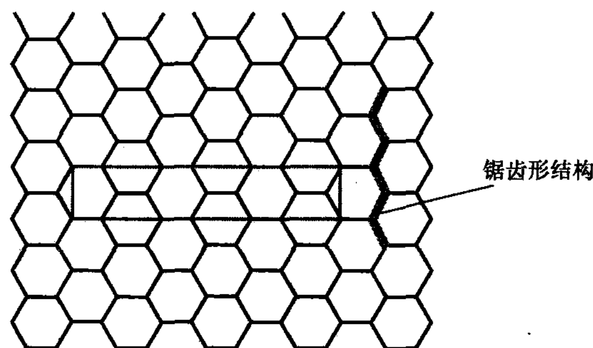


图 16.6 锯齿形结构的晶格单元

何未表现出镜像的晶格结构都可被称为一个手性 CNT。在手性 CNT 中，石墨板的六角形晶包绕 CNT 轴线呈螺旋状地卷曲。因为手性 CNT 的旋转角度是独一无二的，所以与其他形式的 CNT 相比，它的电学性质完全不同。

16.2.3 基于电学性质的分类

16.2.3.1 多壁碳纳米管的电学性质

Saito 等人[16]研究揭示了 DWCNT 有趣的电学特性。他们观察到，两个类金属性的锯齿手性 SWCNT 会形成的双壁同轴 CNT，当在这两个同轴圆柱层间施加连接力时，该双壁同轴 CNT 依旧具有类金属性。类似地，相同的假说也同样适用于半导体纳米管。Saito 的研究小组和 Fujita 一同对金属半导体和金属半导体 DWCNT 进行了更深入的实验，实验结果预计，在施加管间连接力后，这种 DWCNT 仍保留其最初的电学特性。由 DWCNT 的鲁棒性可推出一个假设——它们可用作本章 16.2.1 节提到的具有内传导芯和外绝缘层的同轴电缆。

16.2.3.2 单壁碳纳米管的电学性质

SWCNT 可根据其传导方式进行分类。根据涉及 SWCNT 能量散射带的研究，人们对 SWCNT 的电学性质进行了理论总结，下面进一步进行阐述。

16.2.3.3 类金属单壁碳纳米管

自然界中 SWCNT 是单层的，因而不会像 MWCNT 一样，遭遇管间相互作用所引起的电子曲解。当 SWCNT 的价电子带和传导带在其正常能量散射光谱范围内相交时，在这两个电子带之间会有一个退化点[17-19]。这个退化点的存在意味着两个电子带之间距离接近零，这会导致 SWCNT 具有很高的导电性。因此，很低的激发能也足以把电子从价电子带激发至传导带中。故理论上可以预计，所有扶手椅 SWCNT 的特性都与金属纳米管类似[16]。

16.2.3.4 半导体单壁碳纳米管

SWCNT 的半导体性不像上节所述的类金属性一样简单易懂。如果采取相同的计算步骤来决定 SWCNT 的半导体性质，那么所得结果将有天壤之别。研究发现，

不同手性的 CNT 表现出不同的电学特性[18-20]。考虑两个 SWCNT，它们都具有锯齿手性，但其手性矢量不同，一个为（9.0），另一个为（10，0）。通过观察一个（10，0）型 SWCNT 能量散射带图中的能量差，可以认定这个 SWCNT 是半导体。相反，观察后我们可以预测，一个（9，0）型的 SWCNT 会表现出金属导电性。

16.3　碳纳米管性能

CNT 的各种特征，如纳米尺寸、独一无二的结构、综合性能、鲁棒性和巨大的功能表面积，使得其在许多不同领域中均有美妙的前景。下面简要介绍 CNT 的不同性质。

16.3.1　电学性能

如本章 16.2.3 节所述，CNT 的电学性质受其手性和直径的影响。CNT 能够以类金属 CNT 或半导体 CNT 的形式存在。理论上，CNT 的电导性极高，其电子密度约是铜等金属的一千倍。尽管 CNT 具有稳定高电流密度，$J > 10^7 A/cm^2$[21]，但是它们的电阻系数为恒定值。美国 IBM 公司实验室的 CNT 研究者 Phaedon Avouris 在一次演讲宣称，CNT 的电子密度最大可被提升至 $10^{13} A/cm^2$。得益于其纳米尺寸，碳纳米管可被看成量子导线，电子可通过弹道在其中传输。

来自英国物理化学院的 Sanvito 和他的团队[22]使用了散射技术对 MWCNT 进行了实验。他们的实验为解释 MWCNT 中意外的整数和非整数电导率值提供了有力证据。他们也详细描述了 MWCNT 中管间相互作用阻碍 MWCNT 的量子导电通道的过程，以及管间相互作用在整个纳米管结构的每根纳米管间重新分配不均匀电流的过程，且这种阻碍和重新分配作用导致了量子化的电导率。来自美国哈佛大学的 Trygve 等人进行了有趣的实验，通过使用基于 SWCNT 的原子探测仪，数原子的个数成为可能。在他们的实验中，使用一个 5μm 长的 SWCNT，可获得 10^4 个每秒的计数比率。单个原子的俘获发生在量子化的阶梯中，如图 16.7 所示。实验中，原子被吸引至 SWCNT 量子导线，这些尖锐的阶梯是这些原子的角动量量子化的结果。“原子角动量的量子化阶梯”（见图 16.7）中观察到的台阶展示了一个中性可极化

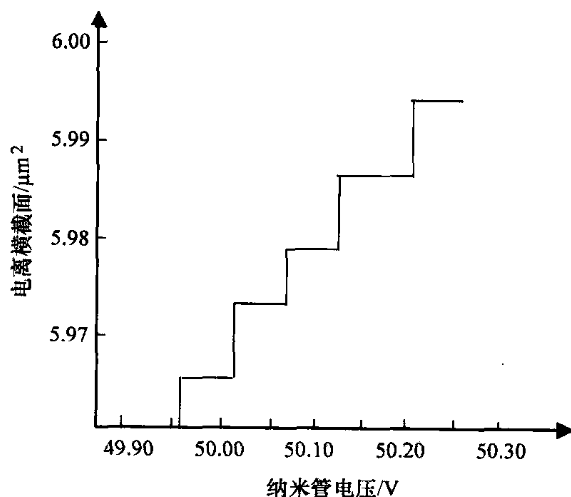


图 16.7　描述 CNT 中量子化电导率的原子角动量的量子化阶梯（改编自 Ristroph 等人[23]）

颗粒系统的量子化电导率。

16.3.2 机械性能

对 CNT 的研究和深入的实验表明，它们比钢坚韧，且极端有柔性。它们具有很高的鲁棒性，经得住外界环境因素的破坏。扫描探测显微镜方法研究证明，在压力撤去后 CNT 能恢复其原始结构，因而它们弹性极好。一些研究小组做了一些实验来获取 CNT 的杨氏模量和抗拉强度值。表 16.1 提供了此类数据。不同纳米材料的杨氏模量值得比较，如图 16.8 所示。

表 16.1 CNT 和普通建筑材料机械强度的比较

材　料	杨氏模量/GPa	抗拉强度/GPa
SWCNT	1054	150
MWCNT	1200	150
钢	208	0.4
环氧树脂	3.5	0.005
木头	16	0.008

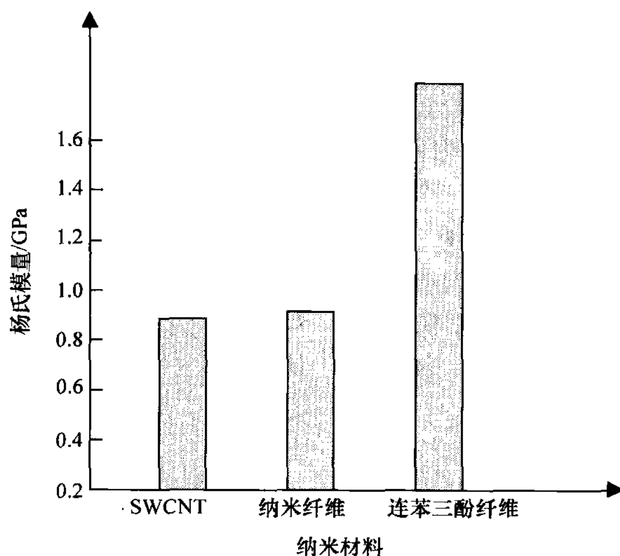


图 16.8 与 SWCNT 相比的不同纳米材料的相对强度

其他研究小组，如 Wong 等人，使用有趣的原子力显微镜技术来测定 MWCNT 和 SWCNT 的杨氏模量值。目前，不同研究小组对影响 MWCNT 和 SWCNT 弹性模量的因素在理论上存在争议，因此这些影响因素仍在研究中。一些人认为 MWCNT 的形状和直径决定其弹性，而另一些人则认为 MWCNT 的弹性是其不同纳米管层间混乱状态的结果。

16.3.3 热学性能

石墨暴露在一定温度条件下展现出的行为定与 CNT 在相同条件下的行为类似。然而，因为 CNT 管径比石墨单晶的尺寸小几个数量级，它的热力行为也大为不同。而且，与平面石墨相比，CNT 管的曲率较大，故 CNT 管壁面上产生的压力也会较大。这些应力因素同样会影响 CNT 的热力性质。大多数研究者认为，CNT 的热力性质取决于通过它的电流量。Che 和他的团队[24]从理论上推导了锯齿形（10，10）CNT 的热导率。这类 CNT 的热导率是 2980W/(m·K)。然而，Berber 和他的团队[25]提供的实验结果却表明，随电流的提高，锯齿形（10，10）CNT 的热导率可达 6600W/(m·K)。最近 Hone 等人[26]的出版物显示，大块样品中 CNT 的热导率更高，而线状 SWCNT 室温下的热导率仅超过 200W/(m·K)。

16.3.4 化学性能

CNT 的开口端对化学作用剂很敏感，且大多数能与大量的对官能团反应。用不同的化学团使其功能化，以适合特定的应用，但这也可能从化学的角度修改 CNT 的壁面。功能化表面积较高等性质，使 CNT 非常适合用于传感器和电化学设备等应用领域。来自韩国 Sogang 大学的 KwanwooShin 和他的团队一直在做实验，以便研究强辐射对基于 CNT 的电子设备（如晶体管网络）的影响。

16.4 应用

自十年前发现 CNT 以来，研究者为 CNT 提出了许多貌似可信的应用。除了氢储存等应用仍存在争议外，大多数应用彻底地变革了电子工业集成电路的相关领域。CNT 的大载流容量、高热导率和稳定的机械性能使其成为很好的电路互连材料。CNT 适合作为碳复合材料，来加强织物和建筑材料的强度。通过在内部集成 CNT，普通运动器材，像高尔夫球、棒球拍、网球拍等，可以变得更轻、更强韧。科学家们也提出了 CNT 在建造太空升降舱中的可能应用。而且，使用 CNT 制造场发射显示器也取得了快速的发展。突出的几何性、机械强度和导电性等性质已被用来制造 AFM 和 STM，其尖端装有 CNT 以大幅度提高其分辨率。而使用 CNT 制造传感元件则是最吸引人的应用之一。

16.4.1 灵敏元件

基于纳米材料的下一代灵敏元件系统将会从根本上提高它们的灵敏度、选择性和快速反应标准。这些带有更好控制器和交互询问特征的新时代探测器将不仅能探测单个分子，而且能为各种分析诊断提供所需的各种多元探测。CNT 正被用作化学、气体和生物灵敏元件。基于 CNT 的灵敏探测器的主要优点是探测所需的传感

材料极少，且实现传感所需的传感材料同样少。尽管大多数 CNT 灵敏元件使用相同的传感材料，但是它们有不同的传感机制和探测方法。一些传感机制取决于 CNT 的机械性能，而另一些依赖于它们的电子传输过程。另一方面，探测方式可能是光学的或机械的，还可能是观察灵敏元件总体频率响应的变化。尽管光学探测方法仍在发展，但电学探测更加可取，因可靠性日益增长。当制备半导体设备时，CNT 归为电子行业。CNT 汞合金已被用作各种灵敏元件的传感材料。一般来说，制造灵敏元件需要一个学科交叉的研究团队，因为成功开发一个商业可行的、可工作的灵敏元件需要各学科的专业技能。下面几节将简要介绍几个基于 CNT 的先进灵敏元件系统。

16.4.1.1 作为生物灵敏元件的碳纳米管

CNT 等在一维结构中的电流是相当敏感的，甚至对 CNT 载流外表面的微小变化都非常敏感。因此，当生物分析物吸附在 CNT 壁面上时，这种依附作用使量子金属丝中电荷的正常传输不稳定。因此，大多数应用中 CNT 是理想的灵敏元件材料。其最重要的应用之一是，现实生活中各种基于 CNT 的生物传感器。在各种不同的应用中，这些纳米级传感材料被证明是非常敏感和有选择性的。有关 CNT 的研究正在广泛进行，以深入了解它们的适用性。在国防领域，CNT 也获得了重视，因为它们能感觉痕量的致命生物作用剂，因此能用于对抗全球恐怖主义。通过使用基于纳米材料的灵敏元件，能节省医学诊断成本和消耗在令人厌倦的诊断实验常规上的时间。人们正在开发基于 CNT 灵敏元件的纳米检测来加速诊断过程。

美国伊利诺大学香槟分校正在开发使用 CNT 的单分子探测器。当与目标分子接触时，基于 CNT 的镀膜传感器就会发出荧光，且记录这种光的波长，能分析判断是否已捕获目标分子。Sofia 和 Chaniotakis[27] 已开发了一种生物电流传感器，这种传感器带有位于铂基板上的定向 MWCNT。在此传感器中，CNT 充当了双重角色：其一是用作一种良好的媒介，为官能团的固定提供了大的表面积；其二是用作电子传导媒介。

因其在司法科学、基因工程和基因疗法等领域的广泛适应性，人们已经开发出了各类 DNA 灵敏元件，并对其进行广泛的研究。Cai 等人[28] 使用羧基对 MWCNT 进行了功能化处理，以便用它来侦查一种特定的杂交过程。与早期带有碳电极的、直接使用低核苷酸进行功能化的 DNA 灵敏元件相比，基于 MWCNT 的 DNA 灵敏元件表现出更好的电荷传输特性和工作能力。

16.4.1.2 基于碳纳米管场效应晶体管的气体传感器

本章 16.4.1 节会简要阐述研究小组开发气体传感器的一些方法。这些方法涉及把 CNT 用作纳米复合材料或基于 CNT 的单个传感器。CNT 充电敏感表面积非常大，这使它能充当良好的传感器，因而人们生产基于碳纳米管场效应晶体管（CNT-FET）的气体传感器的兴趣正在日益增长。CNT-FET 表面积非常大，这一性质使其对周围环境敏感，特别是氧气和含氧复合材料[29,30]。Someya 等人[31] 的研究

表明，使用化学气相淀积技术合成的 SWCNT 已被用来制备沟道长度为 2.5μm 和 5μm 的 FET，以探测酒精蒸气。该探测通过观察饱和电流和门限电压等 FET 参数的变化而实现。当整个设备暴露在酒精蒸气环境中时，该探测器就能探测出酒精蒸气，且所能探测的酒精蒸气浓度范围非常广。由于 CNT 与金属的界面所造成的肖特基势垒，大多数 FET 存在电导率极限。为克服这样的电流传导限制，Javey 等人[32]在传感器中使用钯来与 SWCNT 对接。作为贵金属，钯为 CNT 充当了更好的浸湿物质，因而减少了电子传导的电荷势垒，提高了传导电流。CO_2是一种常见气体，与大多数的生物过程有关。在很多公共通道区域，民用的 CO_2监测也很重要。尽管很多研究者已经开始了对基于 CNT 的灵敏元件的研究，然而，很少有团队像 Star 等人[33]一样，构建一个 CNT-FET 来探测 CO_2。根据他们的报导，他们使用化学职能化的 CNT 来探测 CO_2，这个 CNT 带有一个特殊识别层来探测 CO_2。不像其他的研究，他们使用一种聚合物涂层方式来对 CNT 进行功能化，以便克服因共价键引起的 CNT 物理性质的改变。

下面将提供基于 CNT 的传统半导体器件的更多的信息，以便读者大致了解这些器件。集成电路工业正努力把这些器件引入其当前的技术之中，来改变现有技术的特性，或设计一系列基于 CNT 的全新技术。

16.5 单结点碳纳米管

16.5.1 肖特基二极管（碳纳米管金属结点）

对于金属与 CNT 间界面处形成的接触，其特性为电学电阻式接触或活跃结点（肖特基二极管）。CNT 与金属会形成几种不同类型的接触：在 CNT 边接触中，CNT 通过弱范德华力定位在金属接触上；而末端键合 CNT 则通过共价键或金属键与金属表面连接，从而减少了维度。它们对有源器件的形成有强烈的影响。费米能级钉扎效应在这些器件的形成中扮演重要角色。图 16.9 所示为两种不同键合机制下两种不同类型的 CNT 和金属接触。

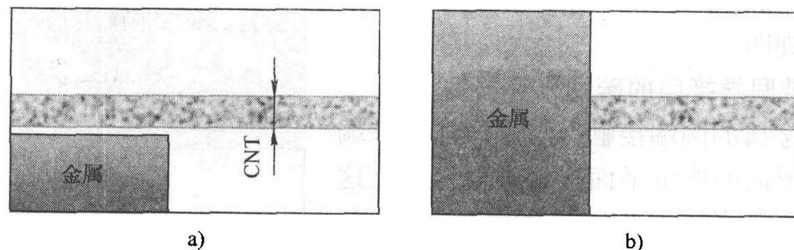


图 16.9 两种类型的金属 CNT 接触[34]

a）靠弱范德华力结合的 CNT 边接触 b）靠共价键或金属键键合的 CNT 末端

16.5.1.1　费米能级钉扎效应

费米能级钉扎效应在平界面产生的势垒高度与金属的功函无关，其定义如下：

$$\phi_b = E_c - E_F \tag{16.2}$$

式中，E_c和E_F分别为能量传导带和费米能级。

另外，能级带图表表明，能够忽略因界面[34]附近的掺杂导致的频带偏移特征。

现在，考虑金属和半导体间的平界面，势垒高度取决于金属功函，它定义如下：

$$\phi_{b0} = X_m - X_s \tag{16.3}$$

式中，X_m和X_s分别为金属功函和半导体电离潜势。

然而，位于半导体能带间隙的内部的金属-半导体界面存在有限态密度。这些能带间隙有一个称为“金属引诱间隙态”（MIGS）的复波函数。由于半导体与金属分界面处的边界条件，该波向半导体内部呈指数衰减。MIGS 在界面处引发的诱导电荷会在界面处创造了一个偶极环或团。这个电荷改变了费米能级的位置，因此会提高或者降低势垒的高度。在势垒处靠近半导体表面的电荷会消失。且 MIGS 控制了该设备的导通电压和频带偏移。因此，金属与半导体界面处的势垒高度与金属功函无关，取决于半导体能级间隙内的费米钉扎级。

16.5.1.2　带平界面的碳纳米管器件

对于带平界面的 CNT，其诱导电荷由双极子建模，定义如下：

$$\sigma(z) = D_0(E_N - E_F)e^{-qz} \tag{16.4}$$

式中，D_0为 MIGS 的密度；E_N为中性能级，它取决于变化的原子结构的能级，而原子结构的能级会因静电势而随 z 变化；E_F为金属费米能级；z 为诱导电荷离金属-CNT 界面的距离。由于金属内的电荷和界面处的 MIGS，金属能级间隙内的状态不相同，而 q 代表了它们的指数式衰减平均值。Lenard 和 Tersoff[34] 在他们的工作中说明了这一点。

当势垒高度增长至

$$\phi_b = \phi_b^0 + E_F - E_N \tag{16.5}$$

在平面肖特基势的原理图[34]中，电中性能级位于半导体能级间隙的中心，金属费米能级位于能级间隙之间。图 16.10 所示为 CNT 平界面器件原理图。

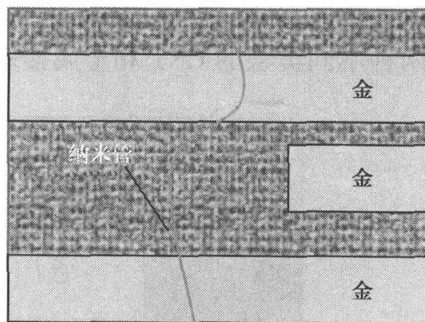


图 16.10　CNT 平界面器件原理图（弱范德华力会在 CNT 和金属间形成肖特基势垒）[35]

16.5.1.3　带圆端接口的碳纳米管器件

CNT 和金属的圆端接触，与半导体的末端接触金属而形成的传统平面接触类似。研究这种接触的费米钉扎效应时，必须考虑到 MIGS 是偶极环的而不是片状的，因此它具有静电势和频带偏移引起的总效应。静电势以电荷到偶极环[35]距离的三次方衰减。不到几纳米，以

指数迅速衰减的静电势就消失了。因为电子穿过仅几纳米的势垒，所以费米钉扎效应对端键合型 CNT-金属接触的影响较小。总之，可得出结论：这类接触产生了不同的功函，而这些功函在器件形成中扮演了很重要的角色。人们已经展示了 CNT 和金属钛、硅之间圆端结合肖特基结点的制备过程[36]。

16.5.1.4　肖特基与欧姆接触比较

肖特基势垒的存在为依据电流来测定温度提供了方法，因为其电流随温度的上升而增加。这与欧姆接触中电流随温度的变化相反，即其电流随温度的升高而减小。

16.5.2　基于碳纳米管的 p-n 结二极管

p-n 结二极管表现出整流行为，即其正向导通、反向截止的电流-电压特性与半导体二极管类似。

对于 CNT，p-n 结的特性取决于其特定参数：CNT 所嵌入的材料的介电常数、掺杂量、z 位置处 CNT 的密度 $D(E,z)$ 和费米函数 $F(E)$。式（16.6）以函数的形式详细描述了这种依赖关系。CNT 的电荷密度和态密度分别定义如下：

$$\sigma(z) = \frac{e}{\varepsilon}f - \frac{e}{\varepsilon}\int D(E,z)F(E)\,\mathrm{d}E \tag{16.6}$$

$$D(E,z) = \frac{a\sqrt{3}}{\pi^2 RV_0}\frac{|E|}{\sqrt{(E+eV(z))^2-(E_g/2)^2)}} \tag{16.7}$$

式中，R 为 CNT 的半径；E_g为能量差；$V(z)$ 为位置 z 处的静电势。

根据这些方程，的平面 p-n 结器件的掺杂量不同时，其频带偏移[37]相同。因为一维 CNT 中库仑力的屏蔽是无效的，所以电荷分布曲线向远离结点处呈对数衰减。因而有必要对结点进行连续充电，来避免电动势下降，维持远离接点处的电动势为常数。与平面设备中的偶极片相反，这种现象因静电偶极环而发生，但在正常的平面器件中，结点附近会存在恒定的电荷，该电荷耗尽区外消失。

在金属和 CNT 的肖特基平面结点中，也观察到了相同的行为。图 16.11 所示为金属和 CNT[8]界面处的电荷分布。

图 16.12 所示为 CNT 耗尽区的宽度随掺杂量的变化情况。随掺杂量的减少，耗尽区势垒降低，因而造成隧道效应，导致负微分电阻器件[38]。

对 I-V 曲线进行计算证实了根据式（16.7）所得的负微分电阻曲线。

负微分电阻的计算式如下：

$$I = \frac{4e^2}{h}\int T(E)[F_L(E) - F_R(E)]\,\mathrm{d}E \tag{16.8}$$

式中，$T(E)$ 为电子通过结点的概率；$F_L(E)$、$F_R(E)$ 分别为结点左侧连接线和右侧连接线的费米函数。

16.5.2.1　依赖掺杂类型的 p-n 结

掺杂受如下两种因素的控制：引入的掺杂剂原子和通过金属电极实现的电荷转

移。因而，掺杂决定了器件的特性。有两种类型的掺杂：静电掺杂，化学掺杂。

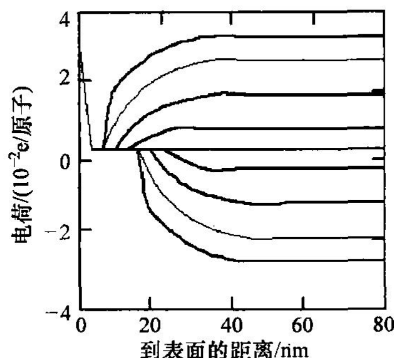


图 16.11 电极电荷分布（远离结点时，电荷分布呈对数衰减）[8]

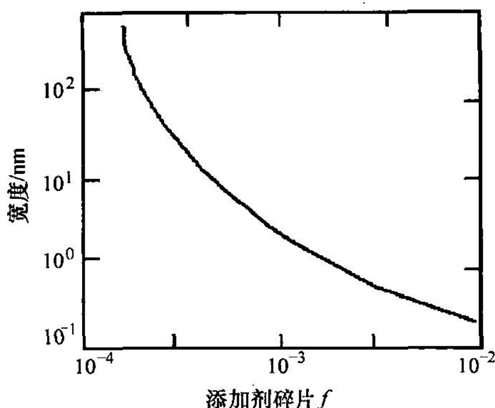


图 16.12 CNT 掺杂 p-n 结耗尽区的宽度（由 Leonard 和 Tersoff[37] 观察得到，该宽度值与掺杂浓度直接相关）

（1）p-n 结静电掺杂

静电掺杂的 p-n 结具有理想的器件特性。但是化学掺杂的 p-n 结中，掺杂浓度高，且会形成突变结，这使其具有泄漏特性。在此器件中，可通过门限电压控制掺杂强度。这种技术已相当娴熟，通过制造两个相同的背闸电极即可实现[39]（见图 16.13）。

（2）p-n 结化学掺杂

整流 p-n 结双极二极管经过调整 CNT[40] 的化学掺杂量形成。通过催化剂作用，把 CNT 放置在二氧化硅上，就能实现这种 p-n 结。形成过程中，CNT 吸收环境中的氧分子，就会形成 p 型 CNT。而 n 型 CNT 的形成过程如下：在最初形成的半个 p 型 CNT 上，涂上聚合物（甲基丙烯甲酯）层，之后，在真空下将另一半暴露钾掺杂物中。钾掺杂剂是通过对钾源进行电学加热而产生的。2000 年，Dai 等人[41] 制造出了这种器件。图 16.4 所示为这种器件。

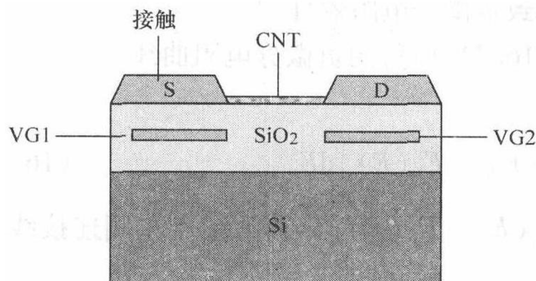


图 16.13 通过两个相同的背闸电极进行静电掺杂的 p-n 结 CNT 器件[39]

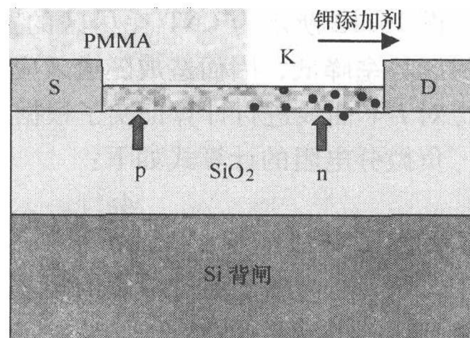


图 16.14 化学掺杂的 p-n 结器件[41]

16.5.3 碳纳米管金属半导体结点

整流二极管可通过两种方式制备：一是通过金属和半导体 CNT 的交错[42]，二是通过形成于弯结状的分子内结点[43,44]。McEuen 等人[42]和 Yamada 等人[43]分别论述了交叉金属半导体器件和分子内结点器件的特性。

16.5.3.1 碳纳米管交叉金属半导体结点

在 CNT 交叉金属半导体（Metal-Semiconducting，MS）结点中，各个 CNT 有相同的石墨薄层带结构，因此各个 CNT 具有相同的功函，因而结点有整流功能。金属功函位于半导体 CNT 能带间隙之间，并与能带方向对齐。因此，在两种情况下，费米能级均在 CNT 能带间隙的中间，且与金属管中费米能级的能量相同。这导致了两个 CNT 间的交叉点上会出现一个肖特基势垒。而且势垒高度接近于半导体 CNT 能带间隙的一半，这是由于势垒高度与耗尽区相关。纳米技术的耗尽区扮演着隧穿势垒的角色。三终端金属半导体结点器件中的肖特基势垒提供整流功能，以形成 p-n 结肖特基金属半导体二极管。由于肖特基势垒，这种金属 n 型半导体结点器件表现出非线性整流特性。图 16.15 所示为现已制备的这类器件的示意图。

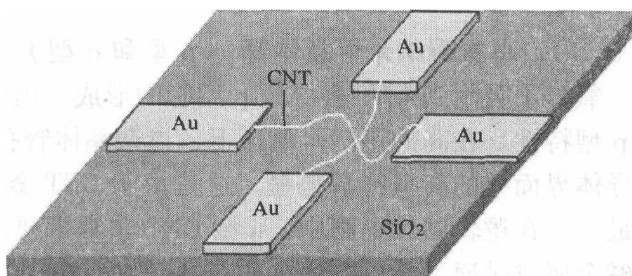


图 16.15 金属半导体 CNT 结点的原理图（生成结点说明形成了三终端器件）[42]

16.5.3.2 分子内金属半导体 CNT 结点

通过机械变形 CNT 中引入五边形和六边形碳环缺陷对，采用这种方式能制备分子内金属半导体 CNT 结点[45]。在 CNT 的对边上，引入 5 个到 7 个碳环缺陷对，以形成类似帽子的大弯曲角。研究人员已观测到的大弯曲角为 40°[46]。图 16.16 给出了该器件的特性。

分子内金属半导体 CNT 结点会表现出整流特性，其 *I*-*V* 特性类似于室温下 p-n 结二极管。因此这类结点不是电极接触。

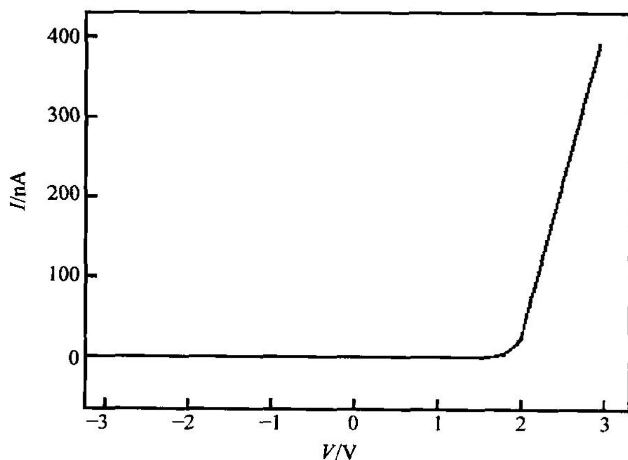


图 16.16 分子内 MSCNT 结点的特性（这类结点表现出类似于 p-n 结二极管的理想器件特性）[46]

16.6 场效应晶体管

通常采用半导体 CNT 来制备场效应晶体管（FET）。与基于半导体的传统微尺度 FET 相比，基于 CNT 的纳米级 FET 表现出不同的特性。这类器件中，CNT 用于桥接两个电极，且硅基底被用作背闸，该背闸控制晶体管转换动作。人们已经研究了这类晶体管的漏电流-漏电压特性。当门限电压从负变到正时，CNT 导电性能会下降。可根据其接触类型和掺杂情况，对这类晶体管进行分类。

16.6.1 按掺杂类型分类

16.6.1.1 单极碳纳米管晶体管（p 型和 n 型）

氧分子吸附到 CNT 会导致 p 型管的形成。由这些 CNT 构成的晶体管表现出单极 p 型特性。在高的正门限电压下，掺杂晶体管孔中没有电子转移，这导致了金属半导体界面处的高肖特基势垒。这是由于 CNT 金属界面处的价带附近费米钉扎效应最大。在逻辑器件电路中，n 型 CNT 非常重要。通过以化学方法在 CNT 表面掺杂碱金属或是通过简单方法，如在真空或惰性气体中退火，p 型 CNT 就能转变为 n 型 CNT。退火过程改变了因氧吸附而在接触上产生的高肖特基势垒。通过化学方法在 CNT 表面掺杂碱金属时，肖特基势垒的厚度被改变了，因此门限电压也会改变[48]。

Avouris[48]观察到了退火和在 CNT 中掺入钾金属这两种方法产生的电子转移特性。首先，n 型单极器件通过退火制得，然后在每一步中引入氧气。据观察，随着氧气增加，施加同等的负偏压时，流过 n 型单极器件的电流减小，而施加同等的负偏压时，电流则增大。

掺杂钾形成的 n 型晶体管的特性与通过退火工艺形成的 n 型晶体管不同。掺杂浓度较低时，n 型晶体管的特性曲线朝更大的负偏压方向移动。掺杂浓度中等时，由于器件中无显著的电流，其未显示出任何双极型特性。掺杂浓度较高时，器件中的电流会增加。

16.6.1.2 双极型碳纳米管晶体管

当增加氧时，在一个中间步骤中，CNT 晶体管的特性与双极型晶体管一样。取决于栅偏压的大小，CNT 晶体管中会出现传导空穴或传导电子。在负向栅偏压的绝对值足够大时，双极型器件[30,49]是空穴传导的；而在正向栅偏压足够大时，它是电子传导的。

16.6.2 按接触类型分类

16.6.2.1 欧姆接触型碳纳米管晶体管

现在，通过考虑零偏压电导率来研究 CNT 晶体管。零偏压电导率定义如下

$$G = \frac{4e^2}{h}\int P(E)\left[-\frac{\partial f(E)}{\partial E}\right]\mathrm{d}E \qquad (16.9)$$

通过使用 Leonard 和 Tersoff[50] 的电导率方程，绘制出了电导率特性和频带偏移曲线。

图中有三个有趣的区域。传统晶体管仅在两个区域工作，即开、关状态（区域Ⅰ、Ⅱ）。高负偏压下，器件表现出高导电性，这对应于晶体管的导通状态。随电压升高，电导率降至零，器件进入关闭状态。这种特性与传统晶体管类似。区域Ⅲ仅在 CNT 晶体管中观察到，且是一种栅共振隧道效应。这是由于在具有库仑阻塞的 CNT 中，穿越局部区域的隧道存在内阻。

带图解释了 CNT 晶体管的特性。门限电压较低时，金属功函较高，费米能级低于价带，因此在该沟道内空穴的传输就不会受到任何障碍，这样其电导率就很高。随门限电压的升高，频带被拉低，为空穴的传输添加了障碍，这就使电导率降至零，晶体管处于关状态。区域Ⅲ显示出有趣的行为，门限电压提升了，传导带毁坏，带间隙创造了一个分离定域态的量子原子团。电子能穿越量子原子团，在高电压下显示出尖锐的电导率峰值，如前所述导致了强的负微分电阻。

总结传统 FET 和 CNT-FET 的特性，即电流饱和都是漏极电压增长的结果。传统 FET 中，电流饱和是由于发生“夹断”现象；但是在 CNT-FET 中，则电流受到 CNT-FET 引线中载流子（电子或空穴）数目的限制。而共振效应仅在 CNT-FET 中被发现。

16.6.2.2　肖特基接触碳纳米管晶体管

当势垒主要为肖特基势垒时，晶体管就成了肖特基势垒晶体管。其关断是由于接触电阻而非沟道电导引起的。与欧姆接触晶体管相比，频带偏移有重大变化。金属 CNT 接触和应用电压决定了肖特基 CNT-ET 的性能。

Avouris 等人[51] 展示的带图显示出，在接触处存在的急剧频带偏移是由于肖特基势垒而不是观察到的 CNT 性质。由于频带偏移，电子能穿越沟道，从而导致电流的急剧增长。在接通状态下，因隧道距离减少，频带被举起，空穴进入价带。随门限电压增长，价带被拉低，造成隧道势垒，其长度接近隧道长度，这使空穴无法到达接触的另一端，因而允许晶体管运行在关状态。另外，也可观察到费米能级位于价带和电导带的中心，因而创造了一个大备用晶体管。该晶体管可以肖特基势垒 FET 运作。若肖特基势垒很小，则它以传统的正常 FET 运作。下图显示的是，门限电压变化时，电导急剧增长，这表明器件结合区中存在肖特基势垒。基于肖特基接触的 CNT-FET[52,53] 的运行规律与传统晶体管、欧姆接触晶体管均不同。

16.7　基于碳纳米管的单电子晶体管

众所周知，基于 CNT 分子量子线的晶体管就是一种单电子晶体管[54]（Single

Electron Transistor, SET)。一个 SET 含有一个导电量子岛（即量子点），导电量子岛则通过两个隧道结（即量子点接触，用于控制电子进出量子点）分别连接至两个金属电极。若温度和电极之间的偏压所能提供的能量小于电子运动到导电量子岛上所需的能量，则该单电子晶体管处于封锁状态。这通常在（n，n）手性金属 CNT 中可观察到。准周期系列的尖峰在单电子晶体管的电导率-栅极电压曲线中可观察到。这种器件特性显示了库仑阻塞，也表明当量子点接触的电阻比量子电阻 h/e^2大，且量子点的电容足够低，以至单个电子给它充电就会引起显著的静电势时，CNT 中会出现库仑充电现象。

间距峰值定义如下：

$$\Delta V_g = (U + \Delta E)/e\alpha \tag{16.10}$$

式中，$U = e^2/C$，为每个电子加入量子点时所需的库仑充电能；ΔE 为单电子的能级间隔；$\alpha = C_g/C$ 为背栅电压变化时量子点静电势的变化率；C 和 C_g分别为量子点的电容、量子点与背栅栅极电极间的电容。

一个孤立峰的峰值振幅接近于 e^2/h。其中，e 和 h 分别是单位电荷和普朗克常量。图 16.17 给出了单电子晶体管特性的原理示意图。

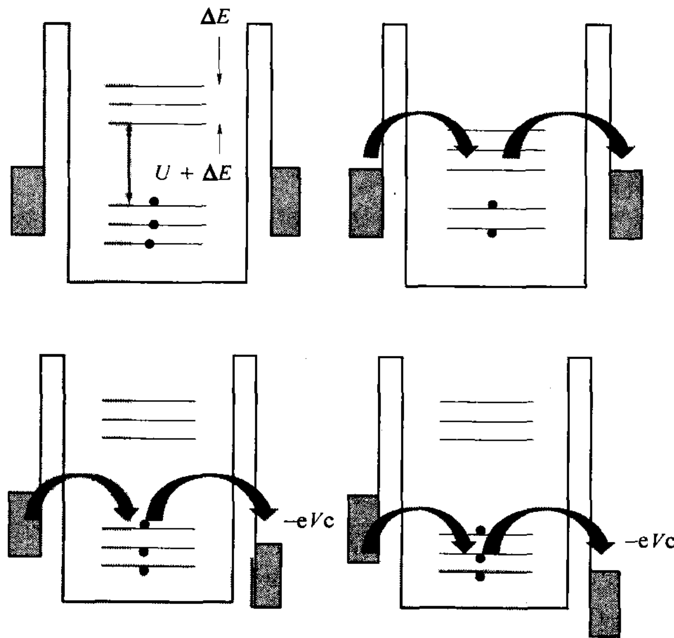


图 16.17 库仑模型原理图，其中电子传输导致了电导率峰值[55]

图 16.17 所示为能级带图显示了栅极电压 V_g和漏极电压 V 间的联系。当量子点带有 N 个电子时，向单颗粒激发态增加第（$N+1$）个电子后 $U + \Delta E$ 能级分离。以上能级被 ΔE 均匀地分隔开。高电导率库仑阻塞峰值是金属量子点接触的费米能级与最低空能级对齐的结果，因而允许单电子在 $V = 0$ 时通过隧道效应穿过量子点。

低电导率区域则指明，单电子充电能 U 会抑制电子的隧穿效应。

隧穿效应对漏极电压 V 的依赖性即指：电压 V 增加时，右手边量子点接触的能量状态就会被拉至最高电子充满状态以下，这会允许一个电子穿过隧道结，这就导致了电导率峰值的出现。

随漏极电压 V 的增加，量子点接触的能量状态就会在低于最高接触状态后继续降低，这允许额外的电子从额外状态下穿过隧道结，导致额外共振电导率峰值的出现。根据观察[56]，SET 的电导率峰值取决于温度。温度增加时，峰变矮、变宽。正如在常规半导体器件中所见的，若量子点、量子点接触的能量状态密度能连续变化，则随温度升高，电导率峰值保持不变。

总之，在正常运行条件下，基于 CNT 的纳米电子器件有更好的控制特性和电学特性。然而其正常运行条件外，它们会很快退化失效。

16.8 集成器件制造

16.8.1 非易失性随机存取存储器

非易失性随机访问存取存储器（Non-Volatile Random Access Memory, NVRAM）[57]是一种高密度的可静电转换的线阵列存储器单元。这种分子级器件中含有一个交叉棒阵列，而交叉棒阵列由基底上的 CNT 组和支撑在周期性支持阵列上的垂直 CNT 组构成。交点的双稳态开、关原理与总能量-间距曲线上的两个极小值相关。总能量方程如下：

$$E_{\mathrm{T}} = E_{\mathrm{vdW}} + E_{\mathrm{elas}} + E_{\mathrm{elec}} \tag{16.11}$$

式中，E_{T}为单个交叉棒器件单元的总能量；E_{vdW}为范德华能量（vdW）；E_{elas}为弹性能；E_{elec}为静电能。开状态由最小范德华力决定，当两个 CNT 接触时会出现开状态；关状态由最小弹性能决定，当两个 CNT 以有限距离分开时会出现关状态。图 16.18 所示为 NVRAM 的原理图。图 16.19 所示为各交叉棒接点单元的总能量，指明了开关状态。

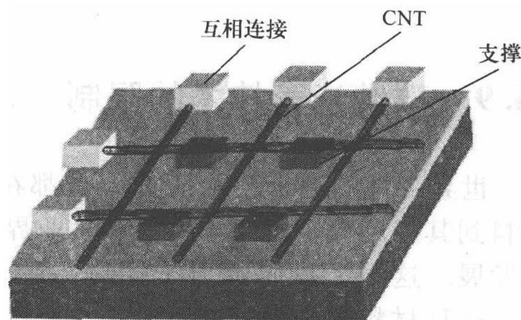


图 16.18 NVRAM 原理图（两组垂直 CNT 形成的交叉接点）[57]

此外，因为在室温、正常环境条件下开关状态间可进行切换，所以切换时电阻会发生显著变化。器件开关状态下的阻力值如图 16.20 所示。器件处于开状态、开状态下的电阻分别接近 140MΩ 和 1.36GΩ。两种电阻值均处于很高的水平（MΩ 级和 GΩ 级），这是因为 CNT 和金属触点间存在巨大的电阻[58]。

NVRAM单元为下一代半导体电子世界带来了希望。瑞克等人分享了一项NVRAM技术（专利号6706402）。这种技术由美国渥本市Nantero公司开发。

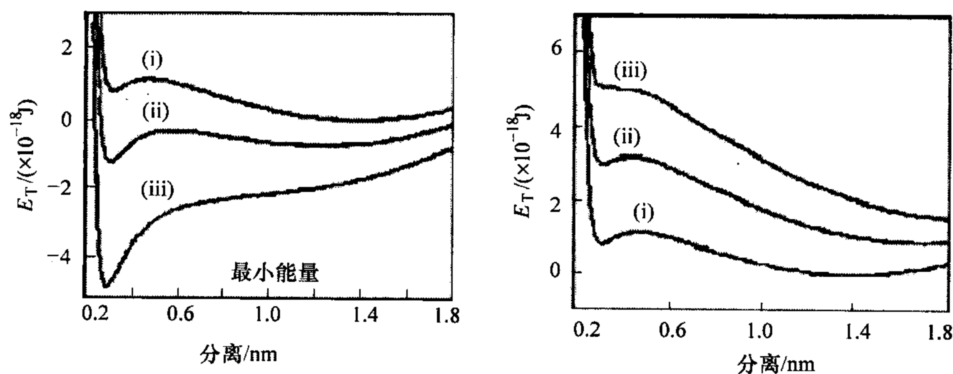


图16.19　总能量-间距曲线（说明了开、关状态的最小能量）[57]

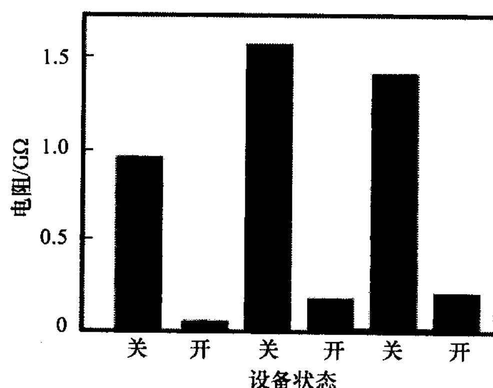


图16.20　可逆切换产生的开、关电阻值[57]

16.9　碳纳米管技术的限制

世界各地的纳米技术研究人员都在对CNT进行全面的研究，包括从基本材料到其应用等。由于学术界和工业界对纳米技术的广泛兴趣，纳米技术正蓬勃发展。这里，我们致力于探讨一种纳米材料——CNT。在当前的社会环境中，这种材料的应用无处不在：它有潜力改善现有的国防设备，比如，能用于抵抗生物制剂，制造更有效的传统武器；通过使用CNT，医院诊断用的检测设备已经经历了大规模的更新换代，变得更省时、更加多元化、更加便于携带也更加可靠。

在制造尖端的感测器（见本书16.5.1节）和基于半导体的器件上，CNT技术也一直受到广泛重视。但尽管其应用不计其数，仍有一些缺点。类似大多数基于纳米技术的器件技术，它在纳米灵敏元件材料和宏观测量系统间建立界面时面

临着问题。尽管 CNT 的电学性质令人满意，但目前把纳米级别的结构在预定位置排成直线依旧存在困难，把 CNT 与现实电路融合仍是个挑战。大规模生产 CNT 的方法尚未确定，目前大规模制造 CNT 的方法需要使用昂贵的制造设备。合成给定确定直径和手性的 CNT 仍是最大的挑战。显微镜方法使用的设备不仅不经济，而且存在技术限制，因为成像过程需要专业知识和麻烦的技巧来实现优化。此外，当试图提高电子显微镜的分辨率时，电子显微镜中使用的电子、离子束可能会烧坏 CNT 而形成无定形碳。透射电镜术在样品制备上需要复杂困难的方法。它能帮助确定一个 CNT 的直径，但却只能提供有限的、与 CNT 手性相关的数据。探测 CNT 等一维直线金属丝不仅需要专业知识，有时也需要很好的运气。对于扩散型技术而言，人们普遍认为应用于生物分析的 CNT 等基于碳的纳米物质会危害所研究活器官的健康。

尽管 CNT 技术存在许多缺点，人们正在进行有效的实验。这些实验的结果是提供了更好、更新的方法把 CNT 整合在当前的尖端纳米电子技术中。

16.10　纳米封装

对于半导体领域的生产者和消费者而言，信号完整性和成本低廉是可靠系统的两个重要方面。半导体制造业靠制造低电压、高可靠性、高速、与未来器件兼容的系统而蓬勃发展的。正如本书前面章节所讨论的，用于气体探测的基于 CNT 复合材料的传统传感元件和用于生物分子探测的 CNT 阵列对被检查物质非常敏感，甚至其浓度水平在 1×10^{-9} 都可探测。如此敏感的系统在试验条件下表现大有不同。然而即使商业可行，对灵敏元件系统也要小心处理，需要适当封装而使灵敏元件材料免遭外界污染。制造灵敏元件系统时，制造商要对生物型和电学的污染物均要小心。其他器件的寄生电荷或搬运该器件人员的静电，对未封装的器件也构成潜在威胁。另外，也要封装传感元件和测量系统间的电学连接，以避免灵敏信号在它们之间交换时失真。基于 CNT 的半导体器件也需要纳米封装。

纳米材料半导体器件的纳米封装分为两个级别：圆片级和系统板级。圆片级封装使用纳米材料来改善芯片与封装间互连结构的电学、热学和机械性质以互连。

圆片级封装的优点是产品的尺寸小、成本低。因为封装尺寸仅比真实器件本身稍大，所以产品的尺寸小。圆片级封装的互连结构在一个并行步骤中同时完成，所以产品的成本低。互连结构的长度减少，所以圆片级封装器件速度更快。另一方面，系统级封装指的是在圆片级封装后把整个器件封装到各种测量系统中。系统级封装要求元件相互协调和与各种测量系统相互兼容，从而使器件便于携带。然而器件的轻便性也带来了污染和破坏的危险。纳米封装保证了对器件的刚性及其对污染物的抵抗力。

参考文献

1. Kroto HW, Heath JR, O'Brien SC, Curl RF, and Smalley RE (1985) C60: buckminsterfullerene. Nature, *318*(6042):162–163
2. Iijima S (1991) Helical microtubules of graphitic carbon. Nature, *354*:56–58
3. Ebbesen TW and Ajayan PM (1992) Large-scale synthesis of carbon nanotubes. Nature, *358*(6383):220–222
4. Maohui G and Klaus S (1994) Scanning tunneling microscopy of single-shell nanotubes of carbon. Appl. Phys. Lett., *65*(18):2284–2286
5. Falvo MR, Clary GJ, Taylor RM, II, Chi V, Brooks FP, Jr, Washburn S, and Superfine R (1997) Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain. Nature, *389*(6651):582–584
6. Kim P and Lieber CM (1999) Nanotube nanotweezers. Science, *286*(5447):2148–2150
7. Dekker C (1999) Carbon nanotubes as molecular quantum wires. Phys. Today, 52(5):22–28
8. Bachtold A, Hadley P, Nakanishi T, and Dekker C (2001) Logic circuits with carbon nanotube transistors. Science, *294*(5545):1317–1320
9. Kolmogorov AN and Crespi VH (2000) Smoothest bearings: interlayer sliding in multiwalled carbon nanotubes. Phys. Rev. Lett., *85*(22):4727–4730
10. Yu MF, Kowalewski T, and Ruoff RS (2001) Structural analysis of collapsed, and twisted and collapsed, multiwalled carbon nanotubes by atomic force microscopy. Phys. Rev. Lett., *86*(1):87–90
11. Chen G, Bandow S, Margine ER, Nisoli C, Kolmogorov AN, Crespi VH, Gupta R, Sumanasekera GU, Iijima S, and Eklund PC (2003) Chemically doped double-walled carbon nanotubes: cylindrical molecular capacitors. Phys. Rev. Lett., *90*(25):257403
12. Kwon Y-K and David T (1998) Electronic and structural properties of multiwall carbon nanotubes. Phys. Rev. B, *58*(24):R16001–R16004
13. Bethune DS, Klang CH, de Vries MS, Gorman G, Savoy R, Vazquez J, and Beyers R (1993) Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. Nature, *363*(6430):605–607
14. Ruoff RS, Tersoff J, Lorents DC, Subramoney S, and Chan B (1993) Radial deformation of carbon nanotubes by van der Waals forces. Nature, *364*(6437):514–516
15. Dresselhaus MS, Dresselhaus G, and Eklund PC (1996) Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. San Diego: Academic
16. Saito R, Fujita M, Dresselhaus G, and M Dresselhaus (1993) Electronic structure of double-layer graphene tubules. Appl. Phys. Lett., *60*:2204–2206
17. Saito R, Fujita M, Dresselhaus G, Dresselhaus MS, Hamada N, Sawada S-I, and Oshiyama A (1992) Electronic structure of chiral graphene tubules new one-dimensional conductors: graphitic microtubules. Appl. Phys. Lett., *60*:2204–2206
18. Saito R, Fujita M, Dresselhaus G, and Dresselhaus MS (1992) Electronic structure of graphene tubules based on C_{60}. Phys. Rev. B, *46*(3):1804
19. Dresselhaus MS and Dresselhaus AG (1981) Intercalation compounds of graphite. Adv. Phys., *30*:139–326
20. Mintmire JW, Dunlap BI, and White CT (1992) Are fullerene tubules metallic? Phys. Rev. Lett., *68*(5):631
21. Frank S, Poncharal P, Wang ZL and Heer WA (1998) Carbon nanotube quantum resistors. Science, *280*(5370):1744–1746
22. Sanvito S, Kwon Y-K, Tománek D, and Lambert CJ (2000) Fractional quantum conductance in carbon nanotubes. Phys. Rev. Lett., *84*(9):1974
23. Ristroph T, Goodsell A, Golovchenko JA, and Haul L (2005) Detection and quantized conductance of neutral atoms near a charged carbon nanotube. Phys. Rev. Lett., *94*(6):66102-1–66102-4
24. Che J, Cagin T, and Iii WAG (2000) Thermal conductivity of carbon nanotubes. Nanotechnology, *11*(2):65–69
25. Berber S, Kwon Y-K, and Tománek D (2000) Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. Phys. Rev. Lett., *84*(20):4613

26. Hone J, Llaguno MC, Biercuk MJ, Johnson AT, Batlogg B, Benes Z, and Fischer JE (2002) Thermal properties of carbon nanotubes and nanotube-based materials. Appl. Phys. A, *74*(3):339–343
27. Sofia S and Chaniotakis NA (2003) Carbon nanotube array-based biosensor. Anal. Bioanal. Chem., *375*:103–105
28. Cai H, Cao X, Jiang Y, He P, and Fang Y (2003) Carbon nanotube-enhanced electrochemical DNA biosensor for DNA hybridization detection. Anal. Bioanal. Chem., *375*(2):287–293
29. Tans SJ, Verschueren ARM, and Dekker C (1998) Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube. Nature, *393*:49
30. Martel R, Derycke V, Lavoie C, Appenzeller J, Chan KK, Tersoff J, and Avouris P (2001) Ambipolar electrical transport in semiconducting single-wall carbon nanotubes. Phys. Rev. Lett., *87*(25):256805
31. Someya T, Small J, Kim P, Nuckolls C, and Yardley JT (2003) Alcohol vapor sensors based on single-walled carbon nanotube field effect transistors. Nano Lett., *3*(7):877–881
32. Javey A, Guo J, Wang Q, Lundstrom M, and Dai H (2003) Ballistic carbon nanotube field-effect transistors. Nature, *424*:654–657
33. Star A, Han TR, Joshi V, Gabriel JC, and Grüner G (2004) Nanoelectronic carbon dioxide sensors. Adv. Mater., *16*(22):2049–2052
34. Léonard F and Tersoff J (2000) Role of Fermi-level pinning in nanotube Schottky diodes. Phys. Rev. Lett., *84*:4693–4696
35. Anantram MP and Léonard F (2006) Physics of carbon nanotube electronic devices. Rep. Prog. Phys., *69*:507–561
36. Zhang Y, Ichihashi T, Landree E, Nihey F, and Iijima S (1999) Heterostructures of single-walled carbon nanotubes and carbide nanorods. Science, *285*(5434):1719–1722
37. Léonard F and Tersoff J (1999) Novel length scales in nanotube devices. Phys. Rev. Lett., *83*(24):5174
38. Léonard F and Tersoff J (2000) Negative differential resistance in nanotube devices. Phys. Rev. Lett., *85*(22):4767
39. Lee JU, Gipp PP, and Heller CM (2004) Carbon nanotube p–n junction diodes. Appl. Phys. Lett., *85*(1):145–147
40. Zhou C, Kong J, Yenilmez E, Dai H, Léonard F, and Tersoff J (2000) Modulated chemical doping of individual carbon nanotubes negative differential resistance in nanotube devices. Science, *290*:1552–1555
41. Zhou C, Kong J, Yenilmez E, Dai H, Bockrath M, Hone J, Zettl A, McEuen PL, Rinzler AG, and Smalley RE (2000) Modulated chemical doping of individual carbon nanotubes chemical doping of individual semiconducting carbon-nanotube ropes. Science, *290*:1552–1555
42. Fuhrer MS, Nygård J, Shih L, Forero M, Yoon Y-G, Mazzoni MSC, Choi HJ, Ihm J, Louie SG, Zettl A, and McEuen PL (2000) Crossed nanotube junctions. Science, *288*:494–497
43. Yamada T (2002) Modeling of kink-shaped carbon-nanotube Schottky diode with gate bias modulation. Appl. Phys. Lett., *80*:4027–4029
44. Odintsov AA (2000) Schottky barriers in carbon nanotube heterojunctions. Phys. Rev. Lett., *85*(1):150
45. Chico L, Crespi VH, Benedict LX, Louie SG, and Cohen ML (1996) Pure carbon nanoscale devices: nanotube heterojunctions. Phys. Rev. Lett., *76*(6):971
46. Yao Z, Postma HWC, Balents L, and Dekker C (1999) Carbon nanotube intramolecular junctions. Nature, *402*:273–276
47. Martel R, Schmidt T, Shea HR, Hertel T, Avouris P, Tans SJ, Verschueren ARM, and Dekker C (1998) Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors room-temperature transistor based on a single carbon nanotube. Appl. Phys. Lett., *73*:2447–2449
48. Derycke V, Martel R, Appenzeller J, and Avouris P (2002) Controlling doping and carrier injection in carbon nanotube transistors. Appl. Phys. Lett., *80*:2773–2775
49. Babic B, Iqbal M, and Schönenberger C (2003) Ambipolar field-effect transistor on as-grown single-wall carbon nanotubes. Nanotechnology, *14*:327–331
50. Léonard F and Tersoff J (2002) Multiple functionality in nanotube transistors. Phys. Rev. Lett., *88*(25):258302
51. Appenzeller J, Knoch J, Derycke V, Martel R, Wind S, and Avouris P (2002) Field-modulated

carrier transport in carbon nanotube transistors. Phys. Rev. Lett., *89*:126801

52. Heinze S, Tersoff J, Martel R, Derycke V, Appenzeller J, and Avouris P (2002) Carbon nanotubes as Schottky barrier transistors. Phys. Rev. Lett., *89*:106801
53. Appenzeller J, Lin YM, Knoch J, and Avouris P (2004) Band-to-band tunneling in carbon nanotube field-effect transistors. Phys. Rev. Lett., *93*:196805
54. Postma HWC, Teepen T, Yao Z, Grifoni M, and Dekker C (2001) Carbon nanotube single-electron transistors at room temperature. Science, *293*(5527):76–79
55. Bockrath M, Cobden DH, McEuen PL, Chopra NG, Zettl A, Thess A, and Smalley RE (1997) Single-electron transport in ropes of carbon nanotubes. Science, *275*(5308):1922–1925
56. Tans SJ, Devoret MH, Dai H, Thess A, Smalley RE, Geerligs LJ, and Dekker C (1997) Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires. Nature, *386*(6624):474–477
57. Rueckes T, Kim K, Joselevich E, Tseng GY, Cheung C-L, Lieber CM, Yang L, and Han J (2000) Carbon nanotube-based nonvolatile random access memory for molecular computing. Science, *289*:94–97
58. Yaish Y, Park JY, Rosenblatt S, Sazonova V, Brink M, and McEuen PL (2004) Electrical nano-probing of semiconducting carbon nanotubes using an atomic force microscope. Phys. Rev. Lett., *92*:46401

第 17 章　用于微系统热管理的碳纳米管

Johan Liu，Teng Wang

17.1　简介

电子封装的一个重要功能是转移集成电路产生的热量。有效的冷却必须满足两点要求：热量在封装内高速传导，且有效转移到封装外。温度上升会毁坏芯片和封装：材料特性的不匹配会引起机械应力，而机械应力又会导致疲劳和蠕变，并最终导致器件失效；互连结构可能融化，集成电路内的电迁移会加速。热量并不总会高效地转移。封装材料通常是塑料，因为它便宜且电绝缘。然而与金属相比，其热导率很低，为 0.2W/(m·K)（铝为 220W/(m·K)，铜为 400W/(m·K)）。其他重要因素是热传导材料和热界面材料。元件通常被安装在仅由空气冷却的聚合物板上。气体[1]自然对流的传热系数仅为 5 ~ 15W/(m^2·K)，强制气体对流的为 15 ~ 250W/(m^2·K)。

随着电子电路越来越密集，单位面积的功耗增加，需要更有效的热量转移技术。目前，热流密度达到 100W/cm^2（1000000W/cm^2）级别的集成电路并不罕见。为适应温差为 50K 下、热流密度为 100W/cm^2的热量转移，要求传热系数（包括可能的面积扩大因素）达到 20000W/（m^2·K）。纳米技术的应用则被视作一种革命性的方法，能够满足微系统热管理日益苛刻的要求（见图 17.1）。

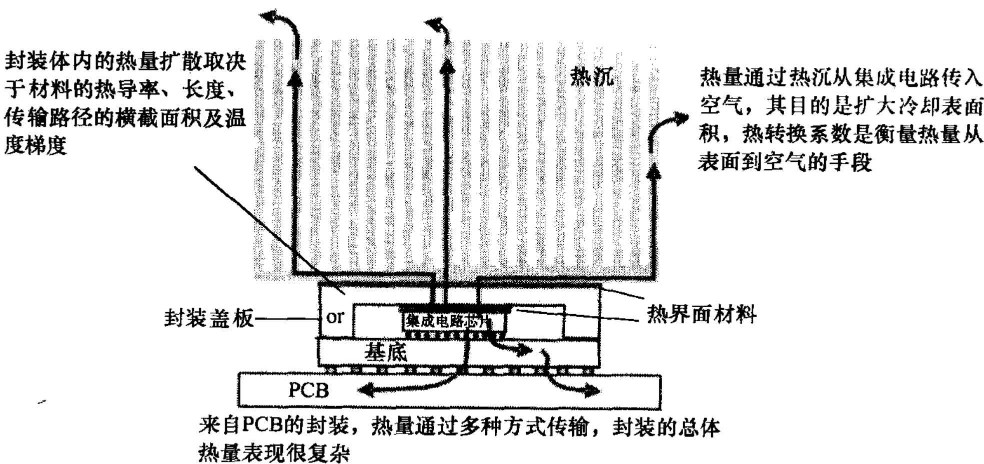


图 17.1　元件热传输路径模型（元件背面含有一个散热器，而 PCB 上也安装一个散热器）

两种途径可能提高微电子封装的冷却效果：第一种途径是提高封装材料的热导率，并改善其形状，以降低其内的温度梯度；第二种途径是提高热量的转移量，即从封装内部或封装表面处提高对流换热的效果。第一种是通过在由电纺制备的纳米纤维中嵌入 CNT 或其他纳米级热导微粒来提高冷却效果。第二种途径是通过构建基于 CNT 的微通道冷箱来提高冷却效果。本章还要介绍热传递的物理背景。

17.2 物理背景

热传递有三种机制：热传导、热对流和热辐射。在电子领域，热传导和热对流占主导地位，因而电子领域的工程师常忽略热辐射。故本节仅介绍热传导和热对流。

17.2.1 热传导

在面积 A 上的传热量 Q，取决于材料的导热系数（即热导率）k 和温度梯度 ∇T。热传导服从傅里叶定律，有

$$Q = k \nabla T A \tag{17.1}$$

若如果长度为 l 的一维结构上温差为 ΔT，则

$$Q = \frac{k\Delta TA}{l} \tag{17.2}$$

固体和液体中的热量传递通过晶格的振动（声子）和电子的迁移两种效应进行。因热传导涉及电子，故通常良好的导电体也是良好的导热体。绝缘体中无电子的转移，故绝缘体中的热传导必然依靠晶格的振动，因此更弱。

17.2.1.1 复合材料中的热传导

材料的密度越大、越均匀，热导率越高。不同类型的声子散射过程降低了绝缘体的热导率。复合材料的声子散射主要是由于填充物和基体[2]间的声学搭配失调。当填充剂的种类和体积分数一定时，可采用如下方法来提高复合材料的热导率：

1）减少热阻接点的数目，例如通过使用较大的填充颗粒而最小化填充颗粒间聚合物层的数目等方法。

2）通过适当的包装以形成传导网络。

3）使填充颗粒与基体结合面的缺陷最小化。

根据 Lewis 和 Nielsen[3] 的半经验（semi-empirical）理论，可预测复合材料的热导率。根据这一理论，复合材料内的热传导取决于填充物的体积分数、填充物和基体的热传导及填充颗粒的形状。根据 Lewis-Nielsen 的理论，使用下式预测复合材料的热导率：

$$k_C = k_M \frac{1 + AB\phi_F}{1 - B\psi\phi_F} \tag{17.3}$$

$$B=\frac{k_F/k_M-1}{k_F/k_M+A} \tag{17.4}$$

$$\psi=1+\frac{1-\phi_M}{\phi_M^2}\phi_F \tag{17.5}$$

式中，ϕ_M为填充物的最大含量；A 为取决于填充物颗粒形状的参数（对不同几何体；ϕ_M和 A 均以表格形式给出（实验值和理论值））；ϕ_F为填充物的体积分数；k_F、k_M和 k_C分别为填充物、基体、复合材料的热导率。根据这个理论，在热导率和体积分数相同的情况下，杆和纤维比球体更能提高传热系数。然而该理论未明确考虑颗粒的大小和两相以上的复合材料等问题。Miloh 和 Benvebiste[4] 提出了一个方法，来估计含椭圆体填料的三相复合材料的有效热导率。

综上所述，显然，如果要产生高热导率的复合材料，复合材料中的填料颗粒必须是加长的且分散均匀的，并且须形成导热网络。通过对填充颗粒进行表面处理和在复合材料中添加偶联剂[5-7]，可改善填充颗粒与基体界面处的接触情况。若不进行上述处理，环氧基体中的填充颗粒会形成集聚物。因此，需要对填料颗粒表面进行处理，使其表面呈现疏水性。偶联剂也可带有一个官能团以与聚合物基体形成化学键。

17.2.1.2　热阻

热阻 R_{th}是表征系统冷却能力的一个常用方式。R_{th}与电阻类似，只是其驱动力为温度差而非电压，它定义为温度差除以热流量，即

$$R_{th}=\frac{\Delta T}{q}=\frac{l}{kA} \tag{17.6}$$

电子系统的冷却可以通过热源（芯片）与其环境之间的热阻来刻画。热阻取决于热源周围材料的厚度、横截面积和热导率，以及这些材料对其周围流体（例如空气或液态冷却剂）的传热系数 h。与作为材料固有性质的热导率相反，热阻取决于传热系统的几何形状，是传热系统的特有性质。

17.2.2　对流

对流换热发生在固体表面和相邻的移动流体间，对流换热有两种机制：分子的无规则运动（扩散）和流体中大量分子的宏观运动。离固体表面最近处的流体因其与固体发生相互作用而速度为零。从这里开始，流体的速度逐渐增长至 V_∞。类似地，温度由固体表面温度 T_S变化至流体宏观温度 T_∞。这些区域被称作速度边界层和热边界层，其大小无须相同。

对流换热可为自然对流或强制对流。自然对流是温度变化引起的流体密度差所致。强制对流通过采用外力使流体运动而获得。例如电子领域中，强制对流可通过风扇或泵获得，风扇用于使气体流动，而泵则用于液体。根据流体的流动机制，对流换热也可分为层流式对流换热和湍流对流换热。层流的特点是压降低，流体内部

的混合可忽略。层流发生在低流速和小尺寸范围情况下。随流速增加，流动变得不稳定，并出现旋涡，在某一点上流动形态变为湍流。与层流相比，湍流的压降高得多，但流体内的热传递也会混合得更好。因其尺寸小和流速低，电子系统中的流体流动通常为层流，电子工程中大多数经验方法就建立在这个假设之上。

可采用雷诺数来决定流动的类型。雷诺数是描述流体中运动学和粘性力之比的无因次数。特定雷诺数下，流体流动的类型会由层流变为湍流。流动的几何形状不同，流动由层流变为湍流的雷诺值也不同。

由雷诺数的定义可知，流动的几何尺寸较小，则雷诺数会相应地较小，这一点在微流体芯片中得到应用。雷诺数定义如下：

$$\mathrm{Re}=\frac{vl}{v}=\frac{\rho vl}{\eta} \tag{17.7}$$

层流可由 N-S 方程和动量方程来描述。N-S 方程描述了不同方向上速度 v、u、w 和压力 p 的关系，N-S 方程为连续性方程，有

$$\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z}=0 \tag{17.8}$$

x、y、z 方向的动量方程为

$$\left(\rho\frac{\partial u}{\partial t}+\rho u\frac{\partial u}{\partial x}+\rho v\frac{\partial u}{\partial y}+\rho w\frac{\partial u}{\partial z}\right)=\rho g_x-\frac{\partial p}{\partial x}+\mu\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 u}{\partial z^2}\right) \tag{17.9}$$

$$\left(\rho\frac{\partial v}{\partial t}+\rho u\frac{\partial v}{\partial x}+\rho v\frac{\partial v}{\partial y}+\rho w\frac{\partial v}{\partial z}\right)=\rho g_y-\frac{\partial p}{\partial y}+\mu\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 u}{\partial z^2}\right) \tag{17.10}$$

$$\left(\rho\frac{\partial w}{\partial t}+\rho u\frac{\partial w}{\partial x}+\rho v\frac{\partial w}{\partial y}+\rho w\frac{\partial w}{\partial z}\right)=\rho g_z-\frac{\partial p}{\partial z}+\mu\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 u}{\partial z^2}\right) \tag{17.11}$$

这是一系列耦合方程，在实际中很难求其解析解。因而采用计算流体力学（CFD）来解决流动问题。对于不可压缩、粘度均匀、小温差的牛顿流体，其对流换热系统可用连续性和动量方程来描述。若流体可压缩或热流量不稳定，则至少需额外增加一个方程。

17.2.2.1 微通道中的流动

“微”可用来形容水力直径为十到几百毫米的通道。微观流体力学与宏观流体力学不同。N-S 方程和其他流体力学模型的基础是流体可被当作连续统一体这一假设。然而随流体的尺寸减小，流体系统中分子的数量会减少；当流体的尺寸达到某一个尺寸极限值时，流体中各分子与周围固体壁面发生相互作用的可能性会比与其他流体分子发生相互作用的可能性高。这种情况下，把将流体当作连续统一体进行建模就会不准确，而应把流体当作独立分子的集合体进行建模。Nguyen[8] 认为，对水而言，这一尺寸极限值大约为 10nm。当流体的尺寸很小和剪切率高时，流体的牛顿特性就会大大减弱，且不能使用流体和固体壁面间的无滑移边界条件。据 Nguyen 所述，流体达到这一尺寸极限时的剪切率远在实验设备所能获得的剪切率之上。然而，最近对圆形和矩形截面微通道进行[9,10]的实验显示，在宏观和微观两

种尺度下，流体流动由层流向湍流的转变发生时的雷诺数相同。

17.3 纳米热界面材料

因集成电路释放的热量持续显著增长，热量转移对于微电子系统的性能和可靠性至关重要。当前研究工作的目标是，通过使用电纺方法在纳米纤维中嵌入纳米级热传导颗粒，开发一种新型的纳米热界面材料（nano-TIM），以提高芯片和散热器/基底间的热量转移。

电纺是采用电场对复合材料溶液进行作用[12-16]的过程。外加电场抵消了毛细管尖端（泰勒锥）的表面张力。且随着带电溶液迁入空气，溶剂会蒸发并在收集器上生成纳米纤维。电纺设备主要含有一个高电压源、一个毛细管、一个针状物和一个收集器，如图 17.2 所示。

在开发过程中，银和金刚砂及 MWCNT 的纳米颗粒，作为热导率提高剂被加入到热界面材料中。在电纺后，把热界面材料放入导电液体中浸泡，以提高其热导率和浸润性能。同时，采用差分扫描量热法和热重量分析方法来决定热界面材料能承受的最高温度。

图 17.3 所示为一种聚合酯纳米热界面材料的扫描电子显微镜图。而图 17.4 所示的分别是嵌有纳米银微粒和碳纳米管的在导电流体中浸泡过的纳米热界面材料扫描电子显微镜图。

为提高纳米热界面材料与基底的粘合力，在纳米热界面材料的形成过程中，加入了粘合剂。图 17.5 所示为一种带粘合功能的纳米热界面材料。通过加入粘合剂，就形成了完整的纳米热界面材料。

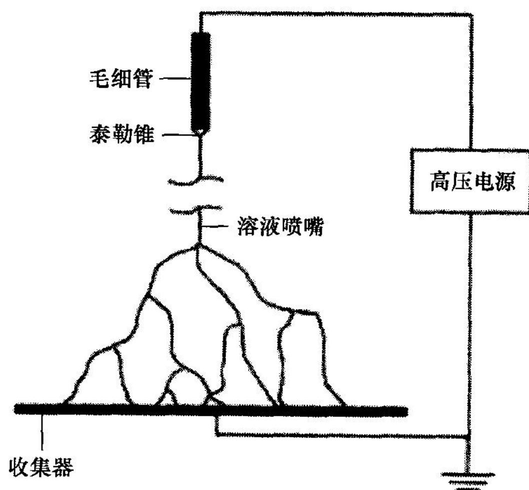


图 17.2　电纺设备

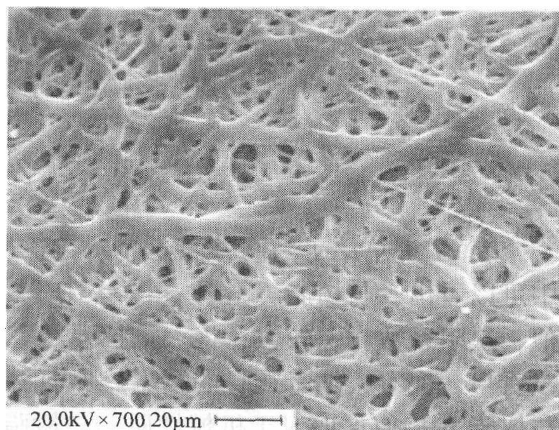
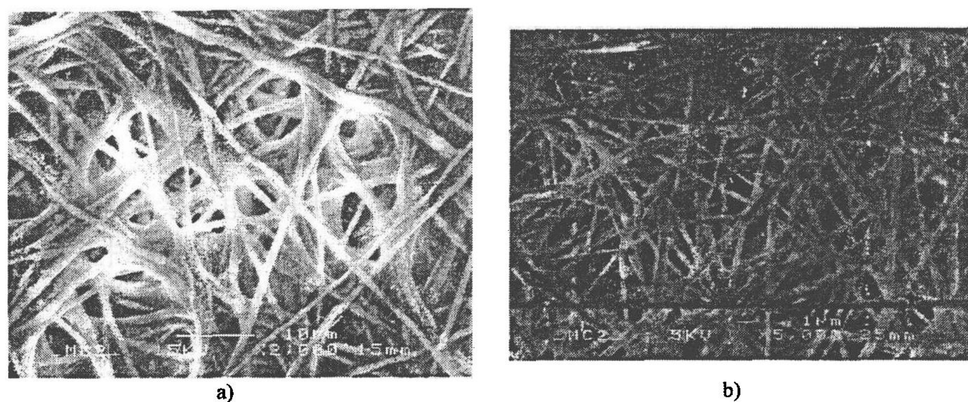


图 17.3　聚合酯纳米热界面材料的扫描电子显微镜图像



a) b)

图 17.4 两种嵌入微材料的纳米热界面材料扫描电子显微镜图像

a）嵌有纳米银微粒的纳米热界面材料 b）嵌有碳纳米管的纳米热界面材料

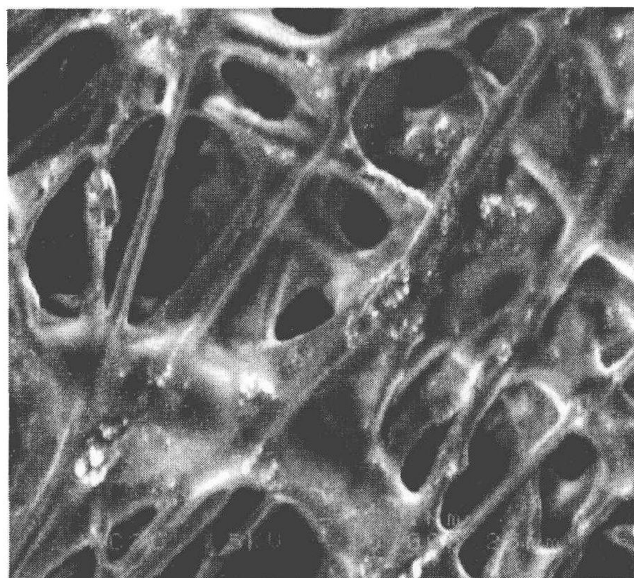


图 17.5 带粘合剂功能的纳米热界面材料

表 17.1 总结了与两种商业样品与各类纳米热界面材料的性能比较结果。从表中可以看出，与树脂 A 相比，嵌有 CNT 的纳米热界面材料可提供的热导率基本相似，热阻系数相差较大，最大抗拉强度高 2～5 倍，杨氏模量提高更多。从表中可以看出，嵌有银纳米颗粒的纳米热界面材料的热阻系数、温度操作范围和退化行为与树脂 B 相似；但对于机械性质，与树脂 B 相比，其最大抗拉强度大约高 10～20 倍，其弹性模量和杨氏模量高出 0.5～3 倍。人们认为，通过向热界面材料中添加更多的纳米银颗粒，纳米热界面材料的热导率将会进一步提高。

表 17.1　与商用材料相比，纳米热界面材料的性能

性　质	单　位	商业样品 A	商业样品 B	带浸泡于导电液体中的 CNT 的纳米热界面材料	镀浸泡于导电液体中的银的纳米热界面材料
热导率	W/(m·K)	4.0~5.2	4.4~6.5	0.72~4.33	1.02~2.73
膜厚度	μm	1000	500	110	200
热阻	K/W	0.9~1.2	0.35~0.55	0.66~0.11	0.93~0.35
操作温度	℃	50~140	50~140	50~120	40~130
温降	℃	400~500	400~500	400	300
断裂时的最大应力	MPa	0.09	0.22	0.55	0.45
断裂时的最大应变	%	54.1	30	15	600
杨氏模量	MPa	0.17	0.75	3.44	0.08
颜色		灰	灰	黑	灰

总之，人们已经通过电纺制备了嵌有各种各样纳米颗粒的纳米热界面材料，且已发现纳米颗粒能提高纳米热界面材料的热传递性能。具体的提高效果取决于纳米粒颗粒的质量和数量。对纳米热界面材料的机械、热学和退化特性进行的初步研究和阐述表明，这些材料有潜力提供更好的机械和热学性质。

17.4　基于碳纳米管的微通道冷却器

随集成电路总体能量消耗持续增长（尽管其供应电压下降），为微电子系统开发高性能又简单的冷却系统成为了关键挑战。过去几十年所开展的微通道研究显示，通过使用微通道结构[17]可获得极其高的热导率。CNT 可描述为直径为 1～100nm[18]的石墨层卷起后所形成的新型的碳结构形式。由于许多原因，它是制造这种微通道冷却器的理想材料。首先，根据理论预测，结构良好的 CNT 被认为有极高的热导率，尽管对于 SWCNT 和 MWCNT 的热导率，不同文献的实验结果[19-21]差距非常大。若通过恰当的合成过程获得具有极端高热导率的 CNT，那么冷却器散热片的效率可以达到最大，因而提升了冷却器的最大散热能力。而且，CNT 能够按照预先定义的小尺寸的催化剂图形精确地生长在硅表面上，通常催化剂图形是通过标准的光刻法转移到催化剂层上。因此，能够制造出微通道，这会使冷却器更紧凑有效。此外，因为 CNT 的制备过程可能与标准 CMOS 技术兼容，这使得低成本、

大规模地制备 CNT 成为可能[22]。

本节将简要介绍使用 CNT 制备微冷却器的最新研究进展[23-25]，以及配套的仿真工作[26]。

图 17.6 给出了 CNT 微冷却器的基本制造步骤。首先，通过光刻法、蒸发技术和剥离工艺，把催化剂图形转移至硅基底上。这种制造过程中使用的催化剂是铁，厚度约为 1nm。通过使用热化学气相沉积（Thermal Chemical Vapor Deposition，TCVD），CNT 在催化剂图形上生长，这就形成了微冷却器的散热片。其中，生长温度约为 750℃。然后，把带有 CNT 散热片的硅基底粘结在盖子下。这就是整个冷却器的制备过程。

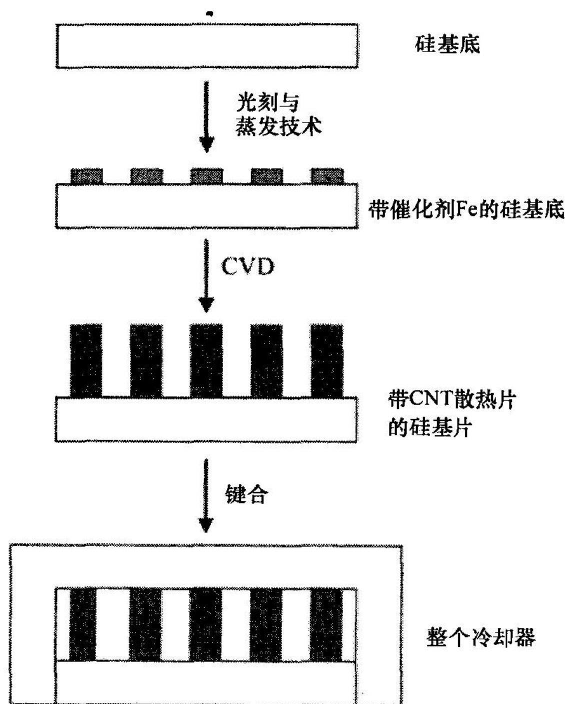


图 17.6 CNT 微冷却器的整个制备过程

人们已经成功制造出不同形式和尺寸的 CNT 微冷却器。图 17.7 所示为一个 CNT 微冷却器的扫描电子显微镜图。这个冷却器带有宽为 50μm 的通道和散热片，散热片高度约为 300μm。每个散热片包含无数个垂直对齐的捆在一起的 CNT。就散热片的管密度和均匀性而言，冷却器的总体质量是可接受的。

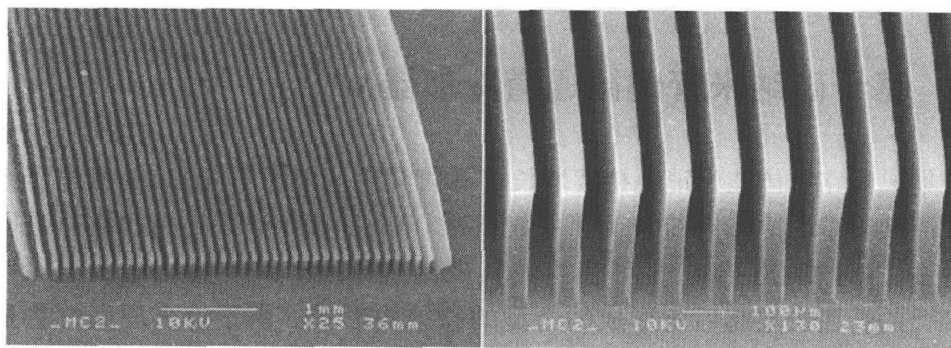


图 17.7 CNT 微冷却器的扫描电子显微镜图像

CNT 微冷却器的测量是通过把一个功率为 30W 的薄膜电阻器当作热源进行的。冷却器安装在电阻器的裸露陶瓷散热表面上，测量过程不使用导热膏。冷却器的两端均连接至塑料管上，用防水带密封该连接以防止水泄漏。采用一个流量能力为 500ml/min 的微泵，来提供一个连续、稳定和可控的水流，该水流流过冷却器的微通道。电阻器的温度通过粘在晶体管散热表面上的热电偶获得。

在相同的实验条件下测试和比较了相同尺寸的 CNT 微通道冷却器、硅微通道冷却器和无散热片的硅冷却器。最初的测量结果显示，CNT 微通道冷却器和硅微通道冷却器的冷却效能在同一水平上，且都远高于无散热片的硅冷却器。

根据最初的实验配置，无法精确测量和计算从热源向冷却器转移的功率，因为未知比例的热量通过空气的自然对流散失了。同样，在电阻器（热源）和冷却器间也存在相当多的热阻，这使得精确计算更困难。因此，人们设计和制造了带热阻器的新型冷却器。这些电阻器呈蛇形，材料是铜，且安装在冷却器的背面。这样就把冷却器和热源间的热阻最小化了。目前，人们正在对这类新型微型冷却器进行测试。

CFD 仿真是研究和设计微型冷却器的强大工具。人们已经对 CNT 微型冷却器进行了仿真，以缩短设计周期，降低实验成本。

人们已经对两种散热片排列（分别为一维和二维 CNT 散热片排列）进行了仿真，以便研究换热效果与散热片的排列结构、尺寸、流体速率和热导率间的相互关系。在这种情况下，可使用 ANSYS 软件中 FLOTRAN CFD 程序的 PRC 方法。解决该共轭传热问题的一种计算方法是把流体和固体作为一个一元计算域，同时求解控制方程。采用 ANSYS 软件中流体 141 单元来对这个液固耦合的流体热力系统进行建模。图 17.8 所示的有限元网格是在一维和二维散热片排列冷却组件的 CFD 仿真中形成的。

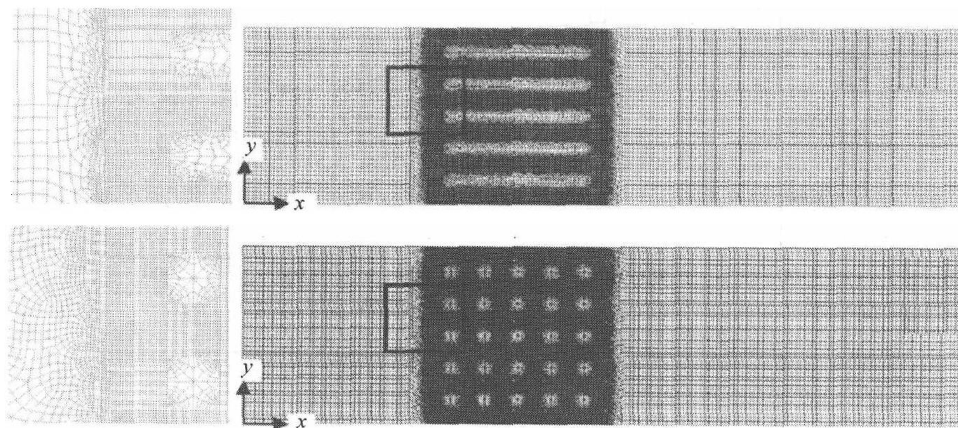


图 17.8 CFD 模拟中形成的模型和网格

仿真结果显示，散热片的热导率对冷却器的冷却效率确实有重大影响。具体而言，对含有 5 个一维散热片的冷却器进行的研究显示，散热片阵列的最大和平均温度可通过增加散热片的热导率而显著减少（见图 17.9）。

影响微通道冷却器性能的另一重要因素是流速。如图 17.10 所示，要获得好的冷却性能，就需要高的流速。而高流速会导致大的压降，这需要更高功率的泵。然而，使用高流速也可能破坏 CNT 散热片，因为 CNT 是通过弱范德华力结合在一起的。这点在设计微冷却器时必须考虑。解决这一问题的一种可能方法是，在 CNT 散热片上涂上一层涂层，但这会增加制造这种器件的成本和复杂性。

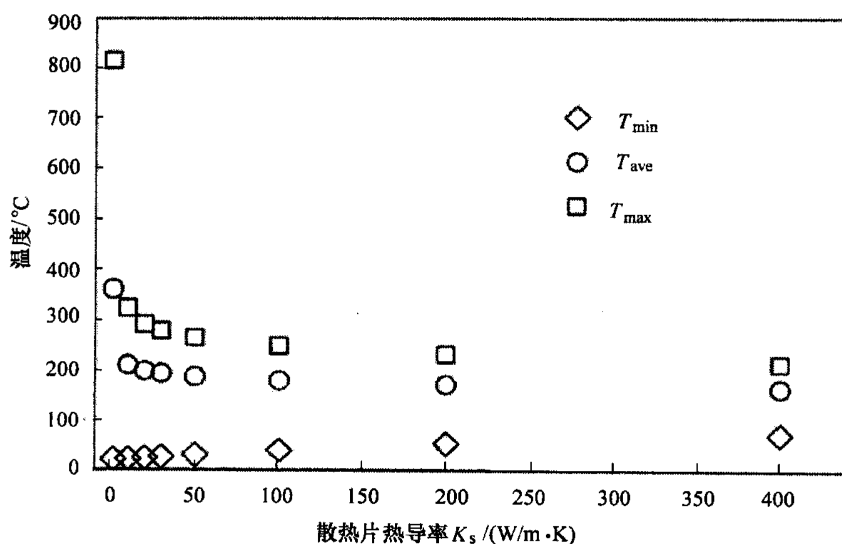


图 17.9　散热片热导率不同时的 CFD 仿真结果

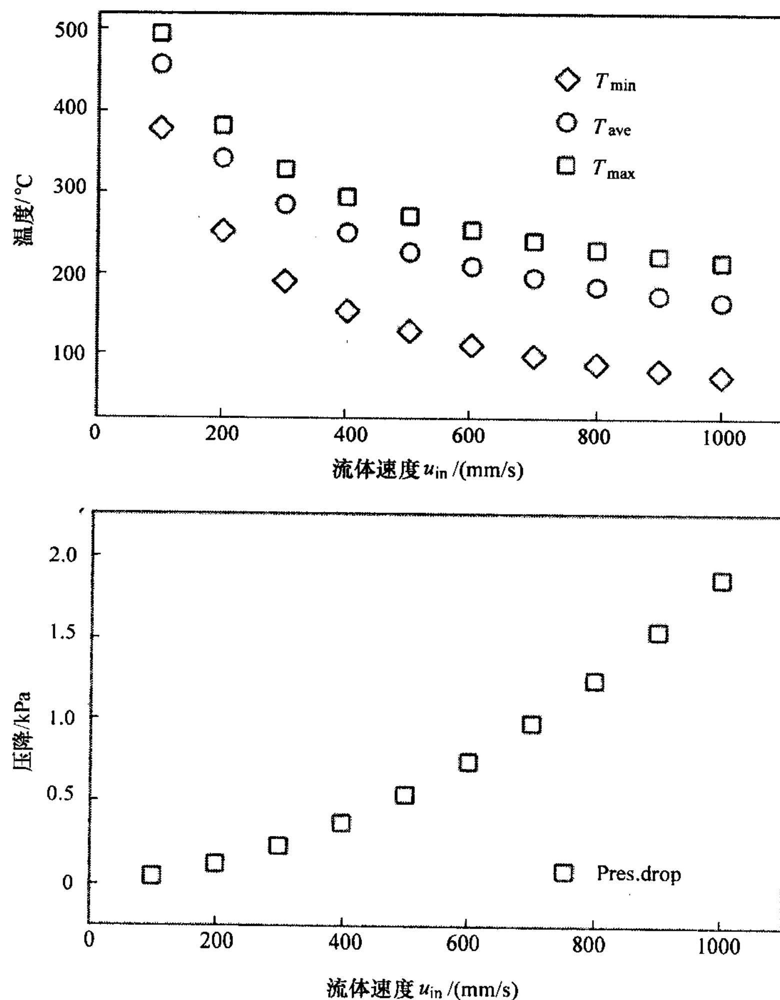


图 17.10　揭示流体速度对温度和压降影响的 CFD 仿真结果

17.5　高热导率碳纳米管凸点

从集成电路内转移热量的另一种重要途径是通过基底与芯片间的互连结构。因其高热导率[27]，人们也提出把 CNT 作为倒装芯片的互连结构。除热导率外，CNT 也具备很高的机械强度[28]，且金属 CNT 还具有良好的电导率[29]。而且，CNT 能按照普通技术预定义的小尺寸造型排成直线，这使精细间距互连结构的批量生产成为可能。

图 17.11 给出了图形化 CNT 的简化制造过程。采用光刻法把定义在光刻胶模上的图案转移到基底上。然后通过一个电子束蒸发器把催化剂沉淀在基底上。之后，进行剥离过程，以便把光刻胶和多余催化剂一起移除。通过使用一个直流-增强（标准）型等离子体化学气相淀积（DC-PEVCD）系统，CNT 在图形化后的催化剂上生长，从而形成集成电路的互连结构。

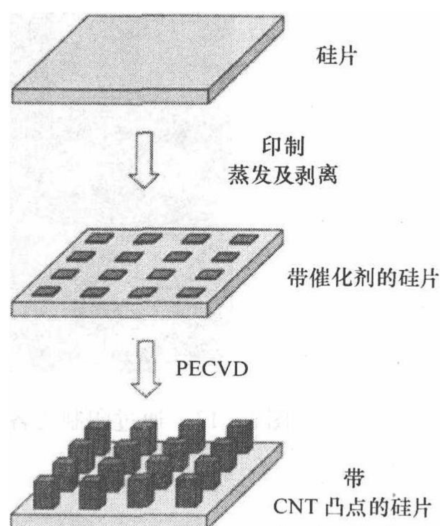


图 17.11　CNT 互连结构制备过程

在实际应用中，也有必要使 CNT 生长在金属层上。对不同金属层，通过增强（标准）型等离子体化学气相淀积（Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition，PECVD）CNT 的生长过程会有显著的差异。且在生长过程[22]中，金属和催化剂颗粒之间的插入层扮演着关键角色。图 17.12 所示的扫描电子显微镜图是生长在硅和铜上的 CNT 凸点互连结构。

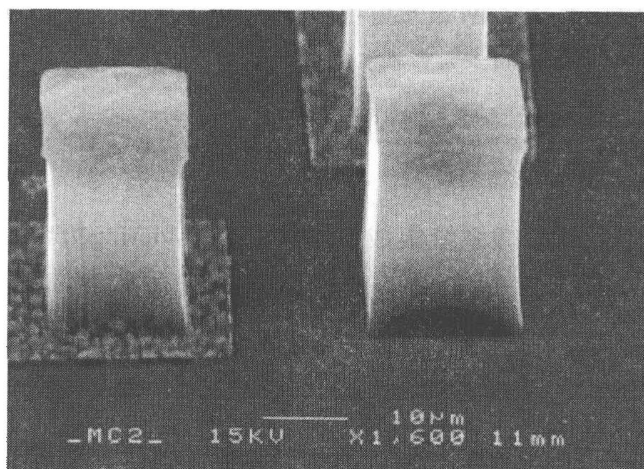


图 17.12　生长在硅和铜上的 CNT 凸点互连扫描电子显微镜图像

把 CNT 作为倒装芯片互连结构的一个重要问题是，CNT 合成温度高，一般高于 650℃。这样高的温度与一些对温度敏感的工艺和材料不兼容。因此，人们已经提出通过焊料[30]和导电胶[31]来转移 CNT 互连结构。图 17. 13 所示为通过印制的各项同性导电胶所转移的 CNT 束。这种技术由瑞典查尔姆斯（Chalmers University of Technology）工学院开发出来，被成功地用来在 150℃时转移 CNT 结构，通过这项技术能够把 CNT 整合到不能承受 CNT 高合成温度的材料和工艺中[32]。

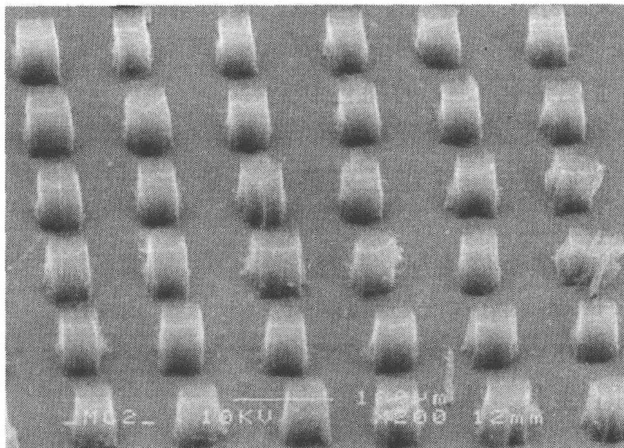


图 17. 13　通过印制的各项同性导电胶所转移的 CNT 束 SEM 图像

17. 6　结论

本章介绍了把纳米技术和纳米材料应用于电子封装热管理领域的新发展。这些应用包含纳米界面材料、基于 CNT 的微冷却器和倒装晶片互连结构等。各种纳米技术和纳米材料的应用有潜力彻底变革电子封装和生产工业，以满足小型化、极高密度封装和更大功率耗散的需要。

致谢

感谢上海大学中瑞联合微系统集成技术中心（Soldering&Surface Mount Technology Center，SMIT Center）会员企业的经济支援，包括法国欧纷泰（Avantec）公司；美国伟创力（Flextronics）公司、海乐工业（Heller Industries）公司和英特尔（Intel）公司；日本东洋钢钣株式会社（Toyo-Kohan）、住友精化株式会社（Sumitomo Chemicals）和日立化成工业株式会社（Hitachi Chemicals）公司；瑞典迈德特自动化（Mydata Automation）公司和 Foab Elektronik 公司。另外，还要感谢欧盟的中-欧绿色电子产品合作研究（Europe-China Cooperation in Green Electronics Produc-

tion Research, EC-GEPRO）第 033349 SSA 号项目、中国上海科技委第 045107006 和 035007031 号项目、英特尔高等教育第 CNDA#4126007 号项目的资助。

参考文献

1. Welty JR, Wicks CE, Wilson RE, Rorrer GL (2001), Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer, 4th edition. Wiley, New York
2. Xu Y, Chung DDL, Mroz C (2001), Thermally conducting aluminium nitride polymer-matrix composites. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 32:1749–1757
3. Nielsen LE (1974), The thermal and electrical conductivity of two-phase systems. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals 13:17–20
4. Miloh T, Benveniste Y (1988), A generalized self-consistent method for the effective conductivity of composites with ellipsoidal inclusions and cracked bodies. Journal of Applied Physics 63:789–796
5. Liang S, Seung RC, Giannelis EP (1998), Barium titanate/epoxy composite dielectric materials for integrated thin film capacitors. In: Proceedings of the 48th Electronic Components and Technology Conference (ECTC), Seattle, WA, pp. 171–175
6. Hussain M, Nakahira A, Nishijima S, Niihara K (1996), Effects of coupling agents on the mechanical properties improvement of the TiO2 reinforced epoxy system. Materials Letters 26:299–303
7. Kang S, Hong SI, Choe CR, Park M, Rim S, Kim J (2001), Preparation and characterization of epoxy composites filled with functionalized nanosilica particles obtained via sol-gel process. *Polymer* 42:879–887
8. Nguyen NT, Wereley ST (2002), Fundamentals and Applications of Microfluidics. Artech House, Norwood, MA
9. Sharp KV, Adrian RJ, Santiago JG, Molho JI (2001), Liquid Flows in Microchannels, CRC Handbook of MEMS. CRC, Boca Raton, FL
10. Lee S-Y et al. (2002), Microchannel flow measurement using micro particle image velocimetry. In: ASME IMECE Microfluidics Symposium, New Orleans
11. Liu J, Shangguan D (2006), New composite nano-fibrous materials and methods of manufacturing. Swedish Patent Pending
12. Chronakis IS, Frenot A (2003), Polymer nanofibers assembled by electrospinning. Current Opinion in Colloid & Interface Science 8:64–75
13. Formhals A (1934), US Patent 1,975,504
14. Hohman M, Shin M, Rutledge G, Brenner M (2001), Electrospinning and electrically forced jets. I. Stability theory. Physics of Fluids 13(8):2201–2220
15. Theron SA, Yarin AL, Zussmana E (2004), Experimental investigation of the governing parameter in electrospinning of polymer solutions. Polymer 45:2017–2030
16. Theron SA, Yarin AL, Zussman E, Kroll E (2005), Multiple jets in electrospinning: experiment and modeling. Polymer 45:2889–2899
17. Sobhan CB, Garimella SV (2001), A comparative analysis of studies on heat transfer and fluid flow in microchannels. Microscale Thermophysical Engineering 5:293–311
18. Iijima S (1991), Helical microtubules of graphitic carbon. Nature 354:56–58
19. Hone J (2004), Carbon nanotubes: thermal properties. In: Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. Dekker, New York, pp. 603–610
20. Berber S, Kwon YK, Tomanek D (2000), Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. Physical Review Letters 84:4613–4616
21. Xie S, Li W, Pan Z, Chang B, Sun L (2000), Mechanical and physical properties on carbon nanotube. Journal of Physics and Chemistry of Solids 61:1153–1158
22. Kabir MS, Morjan RE, Nerushev OA, Lundgren P, Bengtsson S, Enokson P, Campbell EEB (2005), Plasma-enhanced chemical vapour deposition growth of carbon nanotubes on different metal underlayers. Nanotechnology 16:458–466
23. Wang T, Jönsson M, Nyström E, Mo Z, Campbell EEB, Liu J (2006), Development and char-

acterization of microcoolers using carbon nanotubes. In: Proceedings of Electronics Systemintegration Technology Conference (ESTC), Dresden, Germany, pp. 881–885
24. Mo Z, Anderson J, Liu J (2004), Integrating carbon nanotubes with microchannel cooler. In: Proceedings of HDP'04, Shanghai, China, pp. 373–376
25. Mo Z, Morjan R, Anderson J, Campbell EEB, Liu J (2005), Integrated nanotube microcooler for microelectronics applications. In: Proceedings of the 55th Electronic Components and Technology Conference, Florida, USA, pp. 51–54
26. Zhong X, Zhang Y, Liu J, Wang T, Cheng Z (2006), Computational fluid dynamics simulation for on-chip cooling with carbon nanotube micro-fin architectures. In: Proceedings of the 8th International Conference on Electronic Materials and Packaging, Hong Kong, pp. 117–123
27. Iwai T, Shioya H, Kondo D, Hirose S, Kawabata A, Sato S, Nihei M, Kikkawa T, Joshin K, Awano Y, Yokohama N (2005), Thermal and source bumps utilizing carbon nanotubes for flip-chip high power amplifiers. In: International Electron Devices Meeting Technical Digest, Washington, DC, pp. 257–260
28. Xie S, Li W, Pan Z, Chang B, Sun L (2000), Mechanical and physical properties on carbon nanotube. Journal of Physics and Chemistry of Solids 61:1153–1158
29. Wei BQ, Vajtai R, Ajayan PM (2001), Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes. Applied Physics Letters 79:1172–1174
30. Kumar A, Pushparaj VL, Kar S, Nalamasu O, Ajayan PM, Baskaran R (2006), Contact transfer of aligned carbon nanotube arrays onto conducting substrates. Applied Physics Letters 89:163120-1–163120-3
31. Jiang H, Zhu L, Moon KS, Wong CP (2007), Low temperature carbon nanotube film transfer via conductive polymer composites. Nanotechnology 18:125203
32. Wang T, Jönsson M, Carlberg B, Campbell EEB, Liu J (2007) Development and characterization of carbon nanotube-based bumps for ultra fine pitch flip chip interconnection. In: Proceedings of the 16th European Microelectronics and Packaging Conference & Exhibition: EMPC2007, Oulu, Finland, June 17–20, 2007, pp. 723–727

第18章　使用多壁碳纳米管封装的收发器电磁屏蔽

Wood-Hi Cheng，Chia-Ming Chang，
Jin-Chen Chiu

18.1　简介

广泛铺设低成本的光纤接入网络以实现光纤到户（Fiber-to-the-Home，FTTH），就需要大幅削减光收发器模块等关键组件的成本。光收发器模块的成本主要取决于其封装。人们一直认为塑料封装是降低光收发器模块制造成本的主要选择之一，因为塑料封装具有低成本和容易制造等优点[1-5]。然而，本质上，塑料能被电磁辐射穿过，因而它对电磁辐射没有屏蔽作用。为了改善塑料封装的电磁屏蔽功能，必须把导电颗粒添加到塑料基体。目前，电磁干扰（Electromagnetic Interference，EMI）屏蔽的可用技术包括：导电喷涂、导电填料、锌电弧喷涂、外壳表面电镀或电解电镀，以及在成型阶段对导电性能进行修改和其他金属化工艺。在这些方法中，实现电磁屏蔽最常用的是复合塑料和不连续的电子导电填料，如金属粒、金属片、不锈钢纤维、石墨碳颗粒、石墨碳纤维、金属镀膜玻璃和碳纤维[6,7]。

实验证据表明，长宽比为1000的碳纤维是很好的导电填料，能提供很高的电磁屏蔽效能[8,9]。若光收发器模块采用碳纤维增强的尼龙和液晶聚合物（Liquid Crystal Polymer，LCP），且尼龙和液晶聚合物复合材料中碳纤维的质量比为25%，这种光收发器模块的屏蔽效能（Shielding Effectiveness，SE）测量值超过20dB[3,4]。另外，碳纤维质量比越高，碳纤维混合物越厚，则屏蔽效能越高。然而，这种塑料复合材料封装的主要成本来自碳纤维填料。因此，要制造低成本、高屏蔽效能的光收发器模块，必须开发碳纤维质量比低、屏蔽性能高的塑料复合材料。最近，低成本、小质量、高电磁屏蔽的光收发器模块封装已经实现，其采用了一种编织形式碳纤维（Woven Continuous Carbon Fiber，WCCF）环氧复合材料和压缩成型技术[4,10]。环氧树脂是碳纤维复合材料最好的基体材料之一，这是因为它们能很好地粘附于各种碳纤维上。通过在具有优良导电网络的平衡斜纹结构（Balanced Twill Structure，BTS）中编织连续碳纤维，我们发现，封装外壳（尽管保持了低的碳纤维质量比例）的屏蔽效能在远场测量下能达到80dB，

在近场测量下则达到25dB左右[4,10]。

碳纳米管（CNT）的电子和机械性能非常优越[11,12]，因而CNT已经成为纳米级电子和光电应用的研究和发展重点，如集成电路（IC）的互连[13]、光发射器件[14]和电气互连[15-17]。CNT也被考虑作为收发器封装应用中起电磁屏蔽作用的电子导电填料，这是因为其具有更小的直径、更高的长宽比、更优良的导电性和更好的机械性能[18,19]。大多数CNT的长宽比高于1000，通过形成重叠的导电CNT网络，可以提供高电磁屏蔽性能。聚合物基CNT复合材料的电渗流特性也在参考文献［20-23］中有所讨论。当浓度临近渗透阈值时，导电性急剧变化。当浓度越高且远离渗透阈值时，导电性增长缓慢。上述阈值通常很小，即复合薄膜中CNT的质量分数小于0.9%[22]。CNT较高的长宽比及其在基体里的均匀分散导致渗流阈值较低。对聚合物基CNT复合材料中的厚层，渗流阈值现象通常变得更加复杂，CNT在复合材料中的均匀分布可能变得更加难以实现。

本章还提出了一种新型的多壁碳纳米管（MWCNT）聚合物复合材料，它具有高的屏蔽效能和有效电磁敏感性（Electromagnetic Susceptibility，EMS），适宜于高速塑料收发器模块的封装。未来的研究可能要通过使用MWCNT来开发低成本、轻重量、高屏蔽性能和更好EMS性能的光收发器模块封装。本章的各节内容如下：18.2节将介绍MWCNT的制备；18.3节将详述塑料复合材料在远场源的屏蔽效能测量结果和在近场的单极型实现方案；18.4节将讲述光收发模块的屏蔽作用和EMS性能；18.5节将给出总结和讨论。

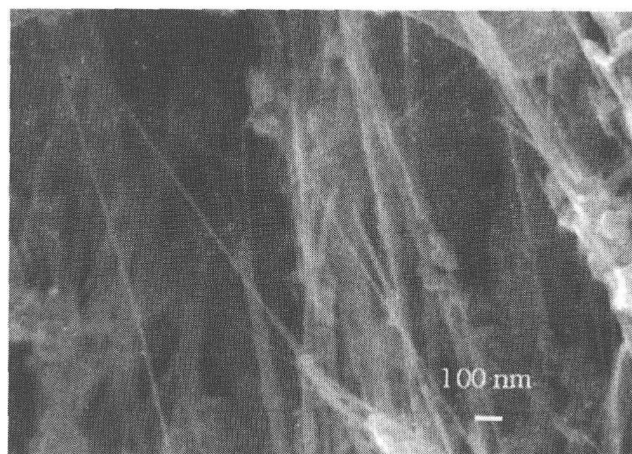
18.2　多壁碳纳米管复合材料的制备

18.2.1　多壁碳纳米管的材料性能

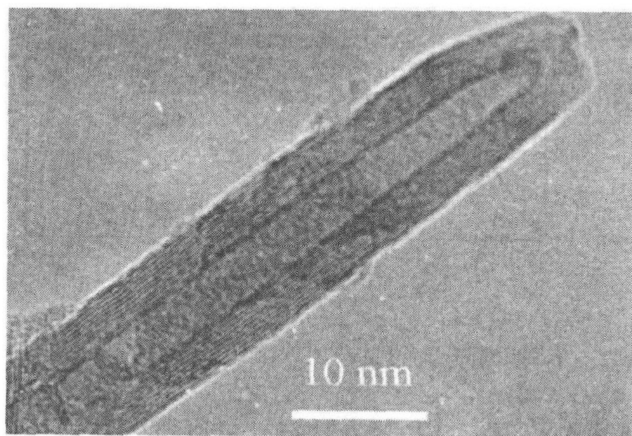
CNT具有优良的机械和电子特性，如高屈服强度、大电流密度、强导电性和低热量耗散[12]。基本上，CNT是一个空心管，其由碳原子构造而成。碳的这种空心结构被称为富氏烯。通常情况下，六富氏烯由六边形和五边形组成的球形构成。最有名的例子是C_{60}，其由60个C原子组成[12]。CNT也就是一种富氏烯，但是它往往处于一根长空心管中，其两端表现为半球形的杯状。管壁原子如同石墨一样呈六角型连接，管端原子如同C_{60}一样呈六角形和五角形混合连接[12]。基本上，这种结构解释了高强度和优良电气特性的来源。CNT具有高机械强度和大长宽比。后者使其适合作为塑料复合材料导电网络的填料，这也导致了复合材料导电性的增加，以实现电磁屏蔽。

MWCNT意味着一个碳管里面有很多CNT。这些CNT具备金属和半导体性质。并且，在MWCNT中的CNT可以呈同心或螺旋状分布。由于包含CNT，且CNT具有金属和半导体特性，所以，MWCNT也是金属导电的[24]，并可以用来作为制造

塑料复合材料的导电填料。在这项研究中，MWCNT 是通过电弧放电沉积法（Arc-discharge Deposit Method，ADM）制造的[25]。其中，电极是间距 1 ~ 2mm 的石墨棒，外加电压为 15 ~ 30V，实验的直流电流约为 50 ~ 150A，外加氩气压力为 500 ~ 760Mbar。阴极沉积物里包含 25% MWCNT、10% 碳纳米胶囊和 65% 的无定形碳。电子扫描显微镜（SEM）的观察发现，这些 MWCNT 的长宽比约为 200 ~ 500。通过 ADM 生产的 MWCNT 不像那些通过化学气相沉积法（CVD）生产的 MWCNT，后者中存在金属催化剂颗粒。Fe 和 Co 等金属催化剂颗粒，将对导电性产生影响，这是 Kim 的研究团队所发现的[26,27]。MWCNT 呈针状，其从大量的空心碳纳米胶囊中伸出，如图 18.1a 所示。图 18.1b 所示为 MWCNT 的透射电子显微镜（TEM）图像，可以通过该图看到多层 CNT。



a)



b)

图 18.1 MWCNT 的 SEM 和 TEM 图像

a）MWCNT 的电子 SEM 图像 b）MWCNT 的 TEM 图像

18.2.2 多壁碳纳米管-液晶聚合物复合材料的性能

本研究采用的高分子材料是液晶聚合物（LCP）[9]，液晶聚合物在融化状态和固体状态都能表现出高度有序的结构。其在高温下的高强度、耐化学性及对风化、辐射和火焰的抵抗力，使其常被用来取代陶瓷、金属、复合材料和其他塑料等材料。由于具有优异的性能，LCP已经被应用于成型部件的注塑和压缩[3-5,9]。在此项研究中，使用到的所有材料都是粉状，以便于混合和扩散。使用到的一台带有温度控制器的压缩成型机是用来塑造标本的。LCP的碳材料填充复合材料的加工温度设定在300~350℃[9]。直径为133mm、厚度为1mm的压缩成型圆标本被用作电磁干扰标本。为了测量该复合材料的电磁屏蔽效能，切割得到了一个内径为32mm、外径为76mm的标本用以实验。

根据电磁屏蔽的基本理论，越高的电导率导致越高的屏蔽效能。添加越多的MWCNT，便会形成越多的重叠MWCNT导电网络，因此可以获得更高的电导率和屏蔽效能[4,18,19]。MWCNT-LCP复合材料标本的导电性有四端技术测得。与ADM MWCNT-LCP不同的是，CVD MWCNT-LCP是由中国台湾Desunnano有限公司用CVD纯化的MWCNT制成[25]。图18.2给出了MWCNT质量分数和电导率的关系。由该图可得，质量分数越高，电导率越高。相比ADM MWCNT-LCP来说，CVD MWCNT-LCP的电导率更高，这有两个原因：第一，其具有更高的长宽比；第二，CVD MWCNT-LCP中有残留的催化铁。

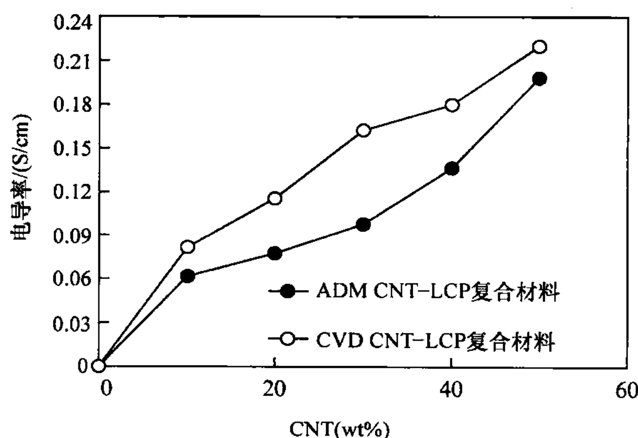


图18.2 不同质量分数的MWCNT-LCP复合材料的电导率变化

使用SEM来观察MWCNT-LCP复合材料，可以看到其形态显示为许多树干状的长纤维。然而，在MWCNT-LCP的复合材料中，区分LCP和MWCNT是较难的。这是因为LCP本身具有高度的有序结构，并且其包围着MWCNT，如图18.3a所示。为了观察到MWCNT真正的分布情况，我们使用一种离子技术来打破LCP和MWCNT的原子级连接。由此，可以清晰地观察到MWCNT的形态，如图18.3b

所示。

MWCNT 复合材料的机械强度由抗拉强度来表征。图 18.4 给出了抗拉强度和 MWCNT 复合材料质量分数的关系。其中，抗拉强度随着质量分数的增加而增加。这是由于在忽略 MWCNT 的功能化后，聚合物基 MWCNT 复合材料得以加固。如 MWCNT 等具有高长宽比的填料，通常呈现出高的抗拉强度和良好的抗弯强度。然而，除非 MWCNT 被适当的功能化，否则，由于从基质到 MWCNT 强化物之间的负载传递较弱，将会有很少的 MWCNT 强化物能够转移到复合材料中。为了提高复合材料的弹性模量，通常会添加忽略功能化的 MWCNT 强化物。与 ADM MWCNT-LCP 复合材料相比，CVD MWCNT-LCP 具有更高的斜度，这要归因于其 CVD MWCNT 中更高的长宽比。然而，ADM MWCNT-LCP 和 CVD MWCNT-LCP 的导电性和抗拉强度区别很小，如图 18.2 和图 18.4 所示。ADM MWCNT-LCP 复合材料在高的长宽上还是具有一定的优势。

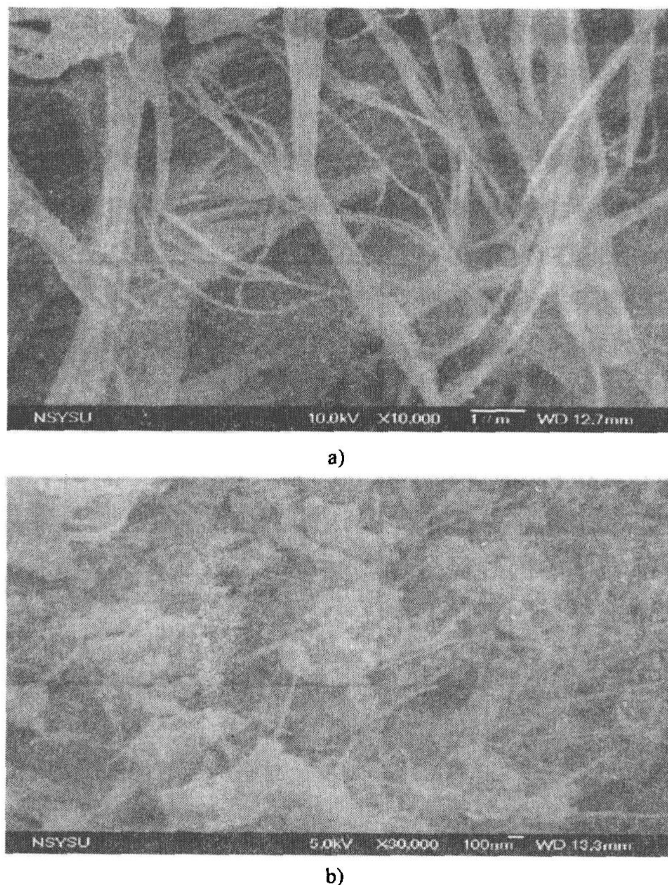


图 18.3　嵌入 LCP 之后的 MWCNT 和分布在复合材料的 MWCNT 的 SEM 图像

a）嵌入 LCP 之后的 MWCNT 的 SEM 图像

b）分布在复合材料的 MWCNT 的 SEM 图像（局部）

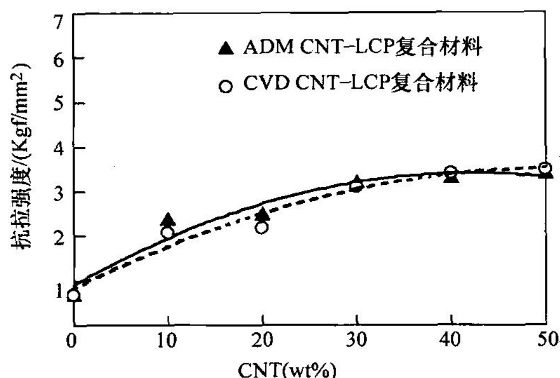


图 18.4 不同 MWCNT-LCP 复合材料质量分数对应的抗拉强度变化

18.3 多壁碳纳米管复合材料的电磁屏蔽性能

18.3.1 多壁碳纳米管复合材料在远场源中的电磁屏蔽性能

图 18.5 所示为电磁屏蔽效能的测量平台和同轴传输线夹具的横截面。法兰同轴传输线夹具是按照 ASTM D4935 方法设计的[28]，这是用来测量磁盘形 MWCNT-LCP 标本在远场源的电磁屏蔽效能。因为我们关注的是 2.5Gb/s 光波传输的应用，所以频率测试的范围为 1 ~ 3GHz 。根据 ASTMD4935 的定义，有内部导体的直径为 33mm，外部导体的内外径分别为 76mm 和 133mm[28]。MWCNT-LCP 复合材料的电磁屏蔽效能由一个直径为 133mm、厚度为 1mm 的磁盘状标本测得。测定中，该标本被两个相同的法兰夹紧。电磁屏蔽效能测试的目的是为了定量地测得引入测试标本后带来的插入损耗。远场测量的结果如图 18.6 所示。在频率范围为 1 ~ 3GHz 内，MWCNT-LCP 复合材料的屏蔽效能测量值为 38 ~ 45dB，这也适于工业界的使用。MWCNT-LCPF 复合材料的屏蔽效能与碳纤维（CF）-尼龙、CF-LCP 和编织式碳纤维环氧复合材料等其他屏蔽塑料复合材料相比，具有一定

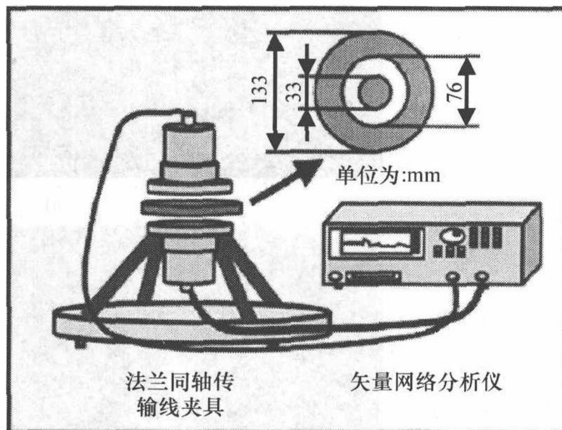


图 18.5 基于 ASTM D4935 标准的塑料复合材料屏蔽效能的测量平台和同轴传输线夹具的横截面

的可比性[4]。

对于传输线电路的同轴夹具而言，夹具和标本之间有着明显的寄生关系。在考虑寄生效应时，可以对带有标本的法兰同轴夹具进行等效电路建模，以便于进行理论计算[3,8,9,19]。屏蔽效能和频率的计算结果如图 18.6 所示。可以得出，远场测量结果（实线）和计算结果（虚线）具有良好的相关性。

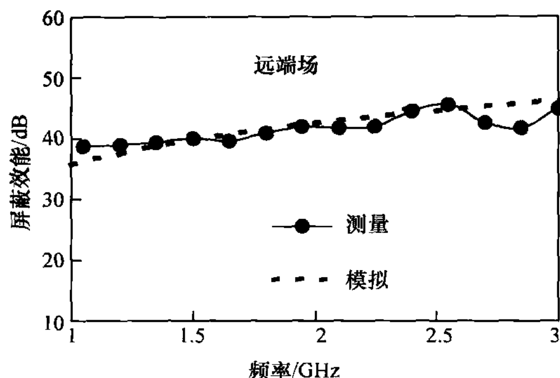


图 18.6　对应质量分数为 50% 的 MWCNT-LCP 复合材料远场测量结果

18.3.2　多壁碳纳米管复合材料在近场中的电磁屏蔽性能

近场测量用于检测标本装配件的屏蔽效能，这里的标本离辐射源较近。这种情形也更符合真正的实际应用。首先，将一个单极型天线作为辐射源。然后，将单极型天线放进一个由 MWCNT-LCP 复合材料做成的模块盒中，以测量参考水平和屏蔽水平的差距，这也就是近场情形下模块盒的屏蔽效能。近场中的屏蔽效能测量是在一个充分消除了电磁兼容性的腔室中进行的，如图 18.7[3-5] 所示。混合式减振器结合了铁素体磁瓦和吸声泡沫。由于混合式减振器排列在腔室内部的金属屏蔽墙上，对 EMC 腔室而言，在 0.03 ~ 18GHz 间都能有良好的吸波性能。辐射源被放置在木质桌上，天线被安装在距木桌 3m 处，以便接受辐射场。由于光收发器模块互连长度一般约为 1 ~ 2cm，使用长约 2cm 的电动单极子来仿效模塑外壳里的辐射能量。

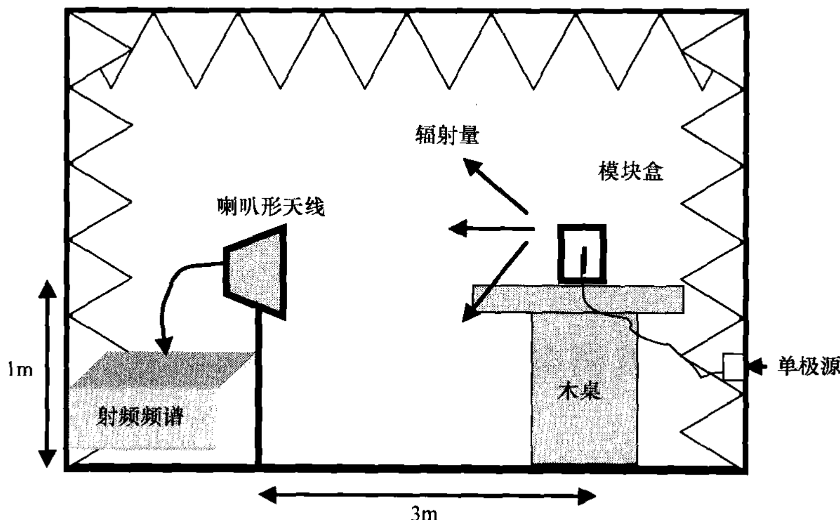


图 18.7　充分消声电磁兼容（EMC）性腔室中近场单极源的屏蔽效能测量平台

图 18.8 所示为由 MWCNT-LCP 复合材料制成的实际外壳在单极性近场辐射源中的屏蔽效能特性和频率关系。MWCNT-LCP 复合材料的屏蔽效能在 1 ~3GHz 频率范围内的测量值为 28 ~40dB，如图 18.8a 所示。图 18.8b 所示为有屏蔽盒和没有屏蔽盒对应的辐射接受量。有屏蔽盒和没有屏蔽盒对应的平均辐射量分别为 58dBμV/m 和 92dBμV/m。这两个值离约为 30dBμV/m 的背景白噪声的水平较远。

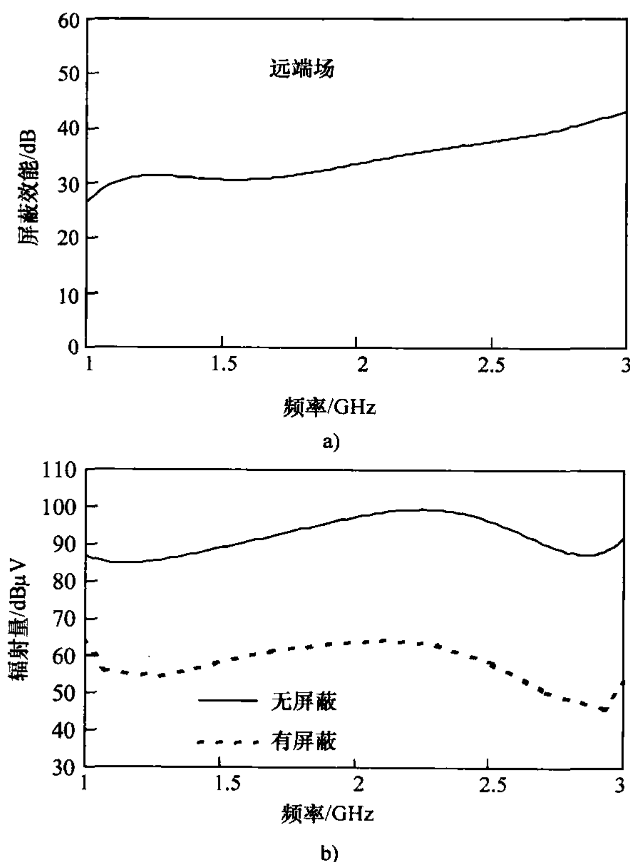


图 18.8 近场屏蔽效能测试结果及 50wt% 的 MWCNT-LCP 盒包围的单极型天线接收的辐射量

a）近场屏蔽效能测试结果 b）50wt% 的 MWCNT-LCP 盒包围的单极型天线接收的辐射量

18.4 封装后的收发器电磁屏蔽性能

18.4.1 光收发器模块

通常，光收发器模块的组成部件包括：一个 1.3μm 的激光器（TOSA）、一个光敏二极管（ROSA）、两块集成电路板和一个塑料外壳[3,4]。若使用具有快速上

升/下降边缘的高速电信号，则会给安装在数字通信系统上的收发器模块带来严重的电磁干扰问题。根据美国联邦通信委员会（Federal Communications Commission，FCC）EMI 条例，通常可以采用金属外面来解决模块电磁干扰。但出于对低成本和轻质量的考虑，使用塑料封装或塑料外壳将成为未来光收发器模块设计的一个主要趋势[1-5]。

光收发器模块是由 MWCNT-LCP 复合材料制成。模块封装外壳是一个尺寸为 70mm×30mm×20mm 长方形箱子。其中的 MWCNT 的质量分数为 50%。通常，随着 MWCNT 的质量分数的增加，屏蔽效能得以增长。然而，当 MWCNT 的质量分数增量超过 50% 时，若将标本进行压缩试验，MWCNT-LCP 复合材料会变得容易断裂。这可能是因为在复合材料中，填充复合材料标本整个空间的 LCP 变少，从而产生了间隙或洞穴，并减弱了标本的强度。

18.4.2 收发器模块近场电磁干扰测量

通过对传输速率为 2.5Gb/s 的光收发器模块进行测试，可以评估其对来自塑料封装的发射辐射所具有的电磁屏蔽性能。封装好的收发器和金标本模块（Golden Specimen Module，GSM）进行通信，该 GSM 在测试模块（Module Under Test，MUT）下具有相同功能[3-5]。测试图形发生器（Tektronix GTS1250）将差分伪随机序列（Pseudorandom Bit Sequence，PRBS）图形（2.5Gb/s）传输到 GSM。通过光纤连接，数据最终被 MUT 所接收。这里，MUT 是在腔室内的工作模式为回环模式。

光收发器模块通常由一个发射机和一个接收器组成。在此项研究中，对于 MWCNT-LCP 复合材料的箱体来说，其外壳空间有限，光收发器模块屏蔽效能的测量由独立的发射机和接收器模块进行。图 18.9a 所示为 2.5Gb/s 发射机模块的近场测量结果。在 2.5Gb/s 范围内的屏蔽效能的平均值为 20dB。根据图 18.9b 所示曲线，在 2.5GHz 频率区域中，有屏蔽的箱体和没有屏蔽的箱体相应的平均辐射量分别为 40dBμV/m 和 60dBμV/m。同时，当频率范围在 1～3GHz 时，其各自的平均辐射量分别为 40dBμV/m 和 57dBμV/m。而 40dBμV/m 的辐射量更接近背景水平，特别是在低频时。

图 18.10a 给出了 2.5Gb/s 接收器模块在近场的测量结果。在 2.5Gb/s 范围内，屏蔽效能的平均值为 14dB。根据图 18.10 所示曲线，当频率为 2.5GHz 时，有屏蔽的箱体和没有屏蔽的箱体具有的平均接收辐射量分别为 40dBμV/m 和 54dBμV/m，且当频率在 1～3GHz 内时，其平均接收辐射量分别为 40dBμV/m 和 54dBμV/m。其中，40dBμV/m 的辐射量更接近背景水平，特别是在低频率时。

当频率在 1～3GHz 内时，对于没有屏蔽箱体的光收发器接收的辐射量来说，其测量的平均值为 59dBμV/m。当频率为 2.5GHz 时，测得的平均值为 67dBμV/m。当按照图 18.9 和图 18.10 所示设计的发射机和接收器模块进行屏蔽效能测量时，

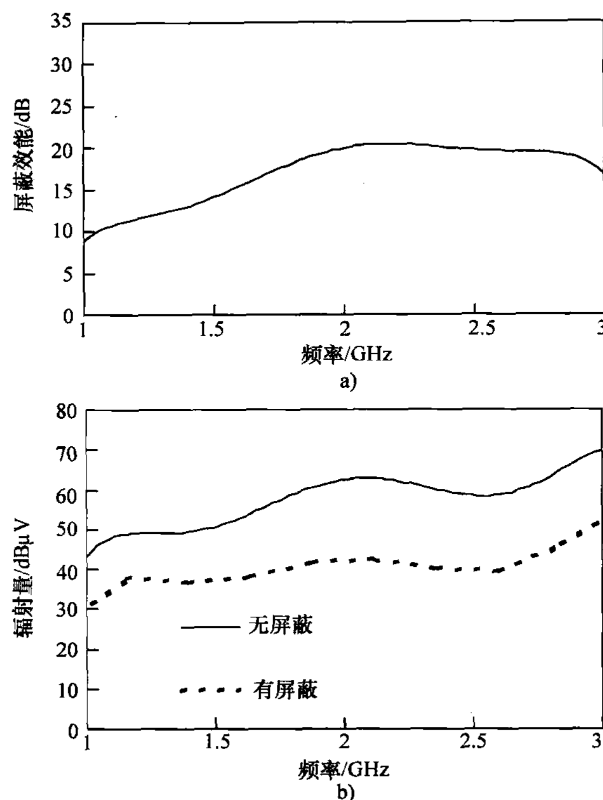


图 18.9 近场屏蔽效能的测试结果和 2.5Gb/s 发射机接收的辐射量

a) 近场屏蔽效能的测试结果 b) 2.5Gb/s 发射机接收的辐射量

若频率为 2.5GHz，且在接收模块处使用最差的屏蔽效能值时，预计测量得到的光收发器模块的屏蔽效能将为 14dB。然而，预计光接收模块的辐射量为 53dBμV/m (67dBμV/m - 14dBμV/m)，低于 FCC 条例中的 54dBμV/m[29]。它也同样适合工业界使用。

作为封装塑料光收发器模块的一种新型电磁屏蔽材料，MWCNT-LCP 复合材料分别在近场源和远场源情况下进行了检测。结果显示，当频率范围为 1～3GHz 时，MWCNT-LCP 复合材料在远场源下的屏蔽效能值为 38～45dB，在近场源下的屏蔽效能值为 28～40dB；当频率为 2.5GHz 时，封装的光收发器模块的屏蔽效能平均值为 14dB。在 1～3GHz 的频率范围内，被 MWCNT-LCP 复合材料包围的单极天线（见图 18.8）的屏蔽效能特性比光电器件的高（图 18.9 所示的发射机，图 18.10 所示的接收器）。这是因为，光电器件的辐射量并没有单极天线的（大约 92dBμV/m）高。当接收器被模块箱体包围时，其屏蔽效能值要比单极子天线（见图 18.8）的低（见图 18.10）。这里采用的光电器件的辐射量没有单极子天线强。因此，采用被模块箱体包围的单极天线进行测试时，结果便有可能反映出模块箱体在近场情形下真正的屏蔽性能。简而言之，MWCNT-LCP 模块箱体的材料显示了其减弱光电器件辐

射的良好屏蔽性能，这里的光电器件包括发射机、接收器、在 1 ~ 3GHz 频率测试范围内的收发器，且所有的结果都满足 FCC 条例的要求[29]。

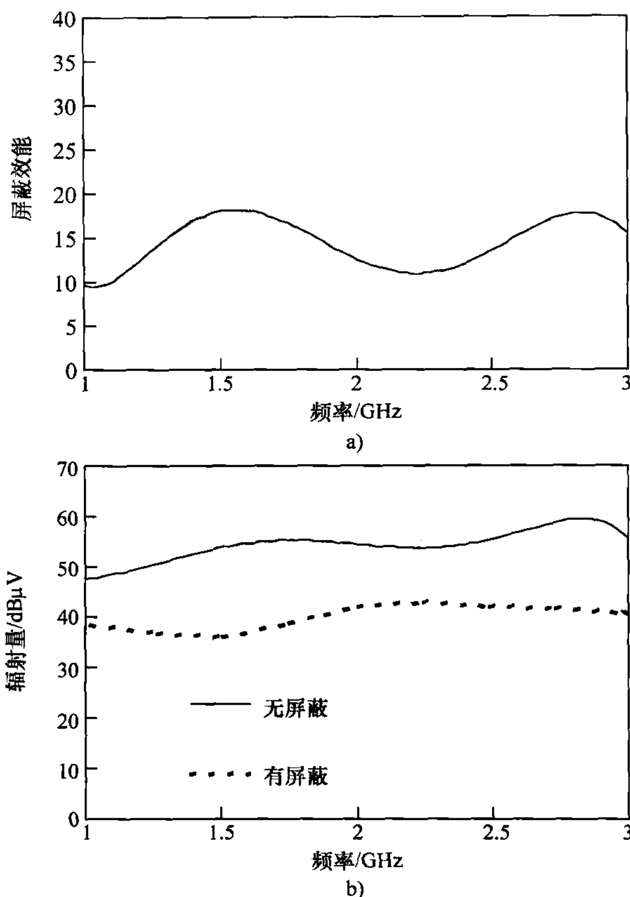


图 18.10 近场屏蔽效能的测试结果和 2.5Gb/s 接收器接收的辐射量
a）近场屏蔽效能的测量结果 b）2.5Gb/s 接收器接收的辐射量

18.4.3 收发器模块在近场源下的电磁敏感性测量

在千兆传输速率下，为保证良好的信号质量，一个主要考虑的因素便是光收发器模块对电磁干扰的电磁敏感性或电磁抗扰性[5,30,31]。在这项研究中，通过对电磁敏感性为 2.5Gb/s 的光波通信系统进行眼图和误码率（Bit Error Rate，BER）测试，评估了光接收器封装的电磁屏蔽性能。该光接收器模块是由 MWCNT-LCP 复合材料制成的。图 18.11 给出了对所提出的封装进行 EMS 性能测试的平台。通过光发射机，脉冲信号发生器（Pulse Pattern Generator，PPG）（Anritsu MP1763C）将 2.5Gb/s 的信号传输到测试中的收发器模块。$2^{31}-1$ PRBS 信号由 PPG 产生。接收到的信号通过电信号返回到误码测试仪（BER Tester，BERT）（Anritsu MP1764C）

中，也可以同样通过采样示波器（Tektronix CSA 8000C）测得眼图。为了对封装接收器进行 EMS 测量，采用 PPG 激发的单极辐射器来对距离 3cm 外的封装模块进行干扰。

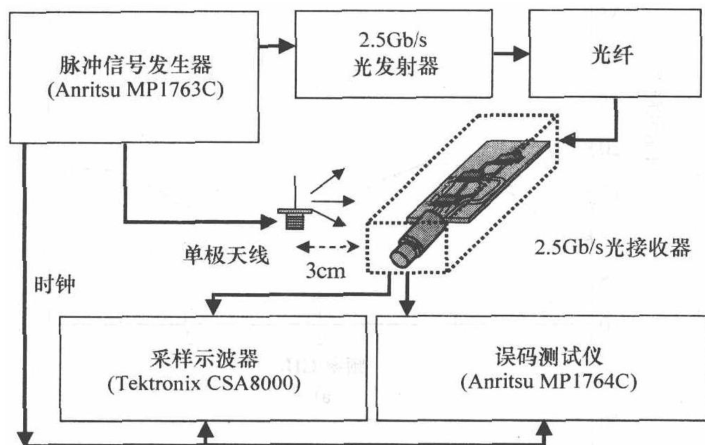


图 18.11 EMS 测量平台

眼图波罩的图像给出了噪声、抖动、上升时间、下降时间和脉冲延迟的定性值。图 18.12a、b 和 c 给出了当 MWCNT-LCP 复合材料中 MWCNT 的质量分数分别为 20%、30% 和 50% 时，封装接收器箱体的眼图。在图 18.12a 中，如箭头所示，在 X 轴附近有大量更严重的抖动。干扰单极子天线的外加幅值为峰-峰值的 0.75 倍。基于图 18.12，图 18.13 给出了 MWCNT 质量分数与眼图波罩余量的函数关系。波罩余量定义为最大允许波罩与标准波罩的比值。在 MWCNT 的质量分数为 20%、30%、50% 时，波罩余量分别提高了 46%、53%、54%。这表明了，随着 MWCNT 的质量分数的增加，波罩余量也会增加。结果清晰地显示了，越高的 MWCNT 质量分数对应越好的 EMS 性能。

在 BER 测试结果中，也可以看出所提出的封装具有的优越 EMS 性能。图 18.14 给出了 BER 与三种不同情形（MWCNT 的质量分数为 50%）下接收的光功率之间的关系：没有辐射干扰的无封装模块（A 类）、有辐射干扰的无封装模块（B 类）和有辐射干扰的封装模块（C 类）。如图 18.11 所示，放射状单极子距离测试模块为 3cm 远，激励模块的励幅值为 $1V_{p-p}$。与 A 类情形相比，B 类有很明显的强辐射噪声，其需要更大的光功率来保证同等的误码率。如图 18.13 所示，为达到 10^{-12} 的 BER，A 类和 B 类接收的光功率分别约为 -11.1dBm 和 -8dBm。然而，有封装外壳的 C 类明显地显示了，BER 性能有显著的提高。在 BER 为 10^{-12} 时，C 类接收的光功率为 -10.6dBm。与 B 类相比，用建议的 CNT-LCP 复合材料封装制成的 C 类情形明显增强了电磁抗扰能力，且在 BER 为 10^{-12} 时光功率增量为 2.6dB。

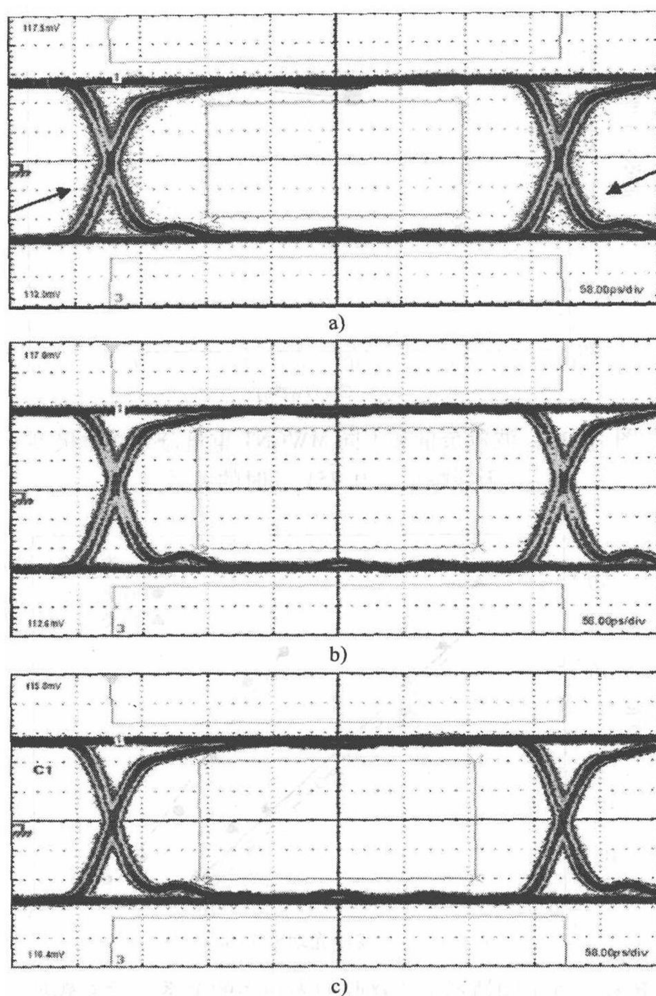


图 18.12　在辐射干扰下，不同 MWCNT 质量分数对应的封装模块的眼图

（X 轴附近的箭头表明了更严重的抖动）

a）20%　b）30%　c）50%

图 18.15 给出了功率损失和 MWCNT 的质量分数的关系。此处单极型干扰天线的幅值为 $1V_{p-p}$。功率损失定义为，在 BER 为 10^{-12}时，无辐射干扰下的无封装箱体和有辐射干扰下的封装箱体获得的功率差值，单位为 dB。结果显示，当 MWCNT 的质量比增加时，功率损失减少。其中，三种不同的 MWCNT 质量分数对应的功率损失是小于 1.5dB 的。结果表明，MWCNT 的质量分数越高，其屏蔽性能和 EMS 性能越优良。

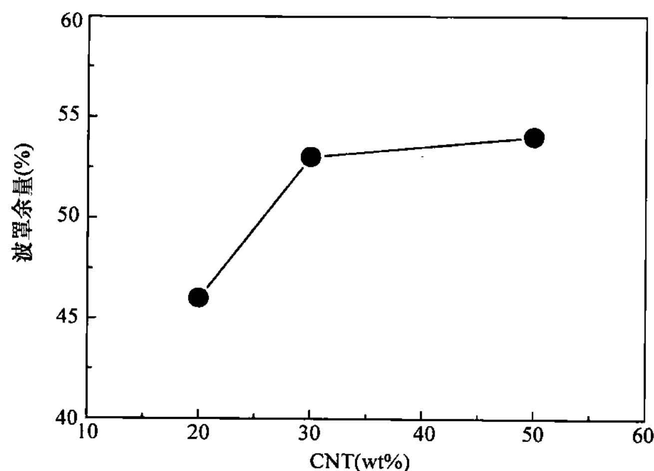


图 18.13　波罩余量和不同 MWCNT 重量分数在单极型天线幅值为 0.75V_{p-p}时的关系

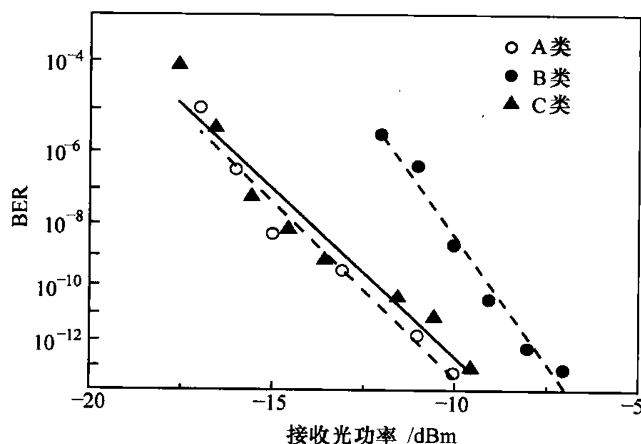


图 18.14　BER 和三种不同情形下所接收的光功率的关系（没有辐射干扰的无封装模块（A 类）、有辐射干扰的无封装模块（B 类）、有辐射干扰的封装模块（C 类））

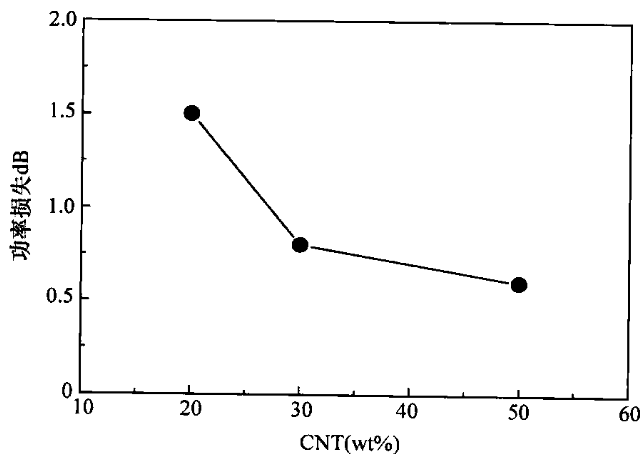


图18.15　在单极型天线幅值为 1V_{p-p}时功率损失和 MWCNT 质量分数的关系

18.5　结论和讨论

在塑料封装中，若要开发并制造出 2.5Gb/s 的塑料收发器模块，可以采用一种具有高屏蔽效能和有效 EMS 性能的新型聚合物基 MWCNT。当其中 MWCNT 的质量分数为 50% 时，MWCNT 复合材料的屏蔽效能为 38～45dB。在强辐射干扰下，若封装外壳是由 MWCNT-LCP 复合材料制成，则在 2.5Gb/s 的光波传输系统中，波罩余量和功率损失将得到显著的改善。这也表明了，较高 MWCNT 重量比的塑料收发器模块具有较高的屏蔽效能，也因此具有有效的 EMS 性能、更好的覆膜区域和更低的功率损失等特性。同时，这清楚地指明了，具有高屏蔽效能的 MWCNT-LCP 复合材料适用于对 FTTH 光波传输系统中的塑料收发器模块进行封装，这种收发器模块具有轻质量、高 EMS 性能的特点。

根据基本的电磁屏蔽理论，电导率越高，屏蔽效能越高。添加更多的 MWCNT，便能形成更多的重叠 MWCNT 导电网络，因此可以获得更高的电导率和屏蔽效能[4,18,19]。然而，众所周知，聚合物基 MWCNT 复合材料的电导率在低浓度下具有一定的渗流阈值。且在该浓度下，电导率会急剧变化[20-23]。一旦浓度远高于阈值时，电导率的增加会减缓。在薄膜中，MWCNT 复合材料的阈值浓度通常很小，且小于 0.9wt%。这是由于 MWCNT 在基体中分散均匀，且其具有较高的长宽比较。关于 MWCNT 聚合物复合材料的相关文献主要对薄膜进行了讨论[20-23]，这些薄膜可能只是二维系统。在这项研究中，为了保证收发器封装具有强的 EMI 保护，MWCNT 聚合物复合材料的厚度超过了 1mm。这里的收发器封装是一套三维系统。对于 MWCNT 聚合物基复合材料中的厚层，渗流阈值现象通常变得更加复杂，CNT 在复合材料中的分散也变得更加困难。可以明显地看出，MWCNT 聚合物复合材料在厚层中的均匀分散是必须要实现的，并需要得到进一步的开发。

参考文献

1. K. Tatsuno, K. Yoshida, T. Kato, T. Hirataka, T. Miura, K. Fukuda, T. Ishikawa, M. Shimaoka, and T. Ishii, High-performance and low cost plastic optical modules for access network system applications, J. Lightwave Technol., 17(7), 1211–1216 (1999)
2. M. Fukuda, F. Ichikawa, Y. Shuto, H. Sato, Y. Yamada, K. Kato, S. Tohno, H. Toba, T. Sugie, J. Yoshida, K. Suzuki, O. Suzuji, and S. Kondo, Plastic module of laser diode and photodiode mounted on planar lightwave circuit for access network, J. Lightwave Technol., 17(7), 1585–1590 (1999)
3. T.L. Wu, W.S. Jou, S.G. Dai, and W.H. Cheng, Effective electromagnetic shielding of plastic packaging in low-cost optical transceiver modules, J. Lightwave Technol., 21(6), 1536–1543 (2003)
4. W.H. Cheng, W.C. Hung, C.H. Lee, G.L. Hwang, W.S. Jou, and T.L. Wu, Low cost and low electromagnetic interference packaging of optical transceiver modules, J. Lightwave Technol., 22(9), 2177–2183 (2004)

5. T.L. Wu, M.C. Lin, C.W. Lin, T.T. Shih, and W.H. Cheng, High electromagnetic susceptibility performance plastic package for 10 Gibt/s optical transceiver modules, Electron. Lett., 41(8), 494–495 (2005)
6. P.B. Jana, A.K. Mallick, and K. De, Effects of sample thickness and fiber aspect ratio on EMI shielding effectiveness of carbon fiber filled polychloroprene composites in the 18-band frequency range, IEEE Trans. Electromagn. Compat., 34(11), 478–492 (1992)
7. P.F. Wilson, M.T. Ma, and J.W. Adams, Techniques for measuring the electromagnetic shielding effectiveness of materials. I. Far-field source simulation, IEEE Trans. Electromagn. Compat., 3(8), 239–247 (1988)
8. W.S. Jou, T.L. Wu, S.K. Chiu, and W.H. Cheng, Electromagnetic shielding of nylon-66 composites applied to laser modules, IEEE/TMS J. Electron. Mater., 30(10), 1287–1293 (2001)
9. W.S. Jou, T.L. Wu, S.K. Chiu, and W.H. Cheng, The influence of fiber orientation on electromagnetic shielding in liquid crystal polymers, IEEE/TMS J. Electron. Mater., 31(3), 178–184 (2002)
10. T.L. Wu, W.S. Jou, W.C. Hung, C.H. Lee, C.W. Lin, and W.H. Cheng, High electromagnetic shielding of plastic package for 2.5 Gbps optical transceiver modules, IEEE Trans. Adv. Packag., 28(1), 89–95 (2005)
11. E.D. Minot, Y. Yaish, V. Sazonova, J.Y. Park, M. Brink, and P.L. McEuen, Turning carbon nanotube band gaps with strain, Phys. Rev. Lett., 90(15), 154601–154604 (2003)
12. K.B.K. Teo, et al., Carbon nanotube technology for solid state and vacuum electronics, IEE Proc. Circuits Devices Syst., 151(5), 443–451 (2004)
13. J. Li, Q. Ye, A. Cassell, H.T. Ng, R. Stevens, J. Han, and M. Meyyappan, Bottom-up approach for carbon nanotube interconnects, Appl. Phys. Lett., 82(15), 2491–2493 (2003)
14. J.A. Misewich, R. Martel, P. Avouris, J.C. Tsang, S. Heinze, and J. Tersoff, Electrically induced optical emission from a carbon nanotube FET, Science, 300, 783–786 (2003)
15. R.T. Pike, R. Dellmo, J. Wade, S. Newland, G. Hyland, and C.M. Newton, Metallic fullerene and MWCNT composite solutions for microelectronics system electrical enhancement, In: Proceedings of the 54th ECTC, Las Vegas, NV, 2004, pp. 461–465
16. L. Zhu, Y. Sun, J. Xu, Z. Zhang, D. Hess, and C.P. Wong, Aligned carbon nanotube for electronical interconnect in thermal management, In: Proceedings of the 55th ECTC, Orlando, FL, 2005, pp. 44–50
17. L. Zhu, Y. Xiu, D. Hess, and C.P. Wong, In-situ opening aligned carbon nanotube films/arrays for multichannel ballistic transport in electrical interconnect, In: Proceedings of the 56th ECTC, San Diego, CA, 2006, pp. 461–465
18. C.M. Chang, J.C. Chiu, W.S. Jou, T.L. Wu, and W.H. Cheng, New package scheme of a 2.5 Gb/s plastic transceiver module employing multiwall nanotubes for low electromagnetic interference, J. Sel. Topics Quantum Electron., 12(5), 1025–1031 (2006)
19. C.M. Chang, M.C. Lin, J.C. Chiu, W.S. Jou, and W.H. Cheng, High-performance electromagnetic susceptibility of plastic transceiver modules using carbon nanotubes, J. Sel. Topics Quantum Electron., 12(6), 1091–1098 (2006)
20. D. Stauffer and A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory*, 2nd ed. (Taylor & Francis, London, 1992)
21. R. Zallen, *The Physics of Amorphous Solids* (Wiley, New York, 1983)
22. G. Hu, C. Zhao, S. Zhang, M. Yang, and Z. Wang, Low percolation thresholds of electrical conductivity and rheology in poly (ethylene terephthalate) through the networks of multi-walled carbon nanotubes, Polymer, 47(1), 480–488 (2006)
23. E. Kymakis and G.A.J. Amaratunga, Electrical properties of single-wall carbon nanotube-polymer composite films, J. Appl. Phys., 99, 084302-1–084302-7 (2006)
24. P.G. Collins and Ph. Avouris, Multishell conduction in multiwalled carbon nanotubes, Appl. Phys. A, 74, 329–332 (2002)
25. W.S. Jou and C.F. Hsu, A novel carbon nano-tube polymer-based composite with high electromagnetic shielding, IEEE/TMS J. Electron. Mater., 35(3), 462–470 (2006)
26. H.M. Kim, K. Kim, C.Y. Lee, J. Jooa, S.J. Cho, H.S. Yoon, D.A. Pejakovic, J.W. Yoo, and A.J. Epstein, Electrical conductivity and electromagnetic interference shielding of multiwalled carbon nanotube composites containing Fe catalyst, Appl. Phys. Lett., 84(4), 589–591 (2004)
27. H.M. Kim, K. Kim, S.J. Lee, J. Joo, H.S. Yoon, S.J. Cho, S.C. Lyu, and C.J. Lee, Charge transport properties of composites of multiwalled carbon nanotube with metal catalyst and polymer:

application to electromagnetic interference shielding, Curr. Appl. Phys., 4, 577–580 (2004)
28. Standard Testing Method for Measuring the Electromagnet Electromagnetic Shielding Effectiveness of Planner Materials, ASTM D4935-92 (ASTM, Philadelphia, PA)
29. C.R. Paul, *Introduction to Electromagnetic Compatibility*, pp. 42–77, ch. 2 (Wiley-Interscience, New York, 1992)
30. J.T. DiBene and J.L. Knighten, Effects of device variations on the EMI potential of high speed digital integrated circuits, In: *Proceedings of the IEEE 1997 International Symposium on Electromagnetic Compatibility*, August 18–22, 1997, pp. 208–212
31. D.M. Hockanson, X. Ye, J.L. Drewniak, T.H. Hubing, T.P.V. Doren, and R.E. DuBroff, FDTD and experimental investigation of EMI from stacked-card PCB configurations, IEEE Trans.

第 19 章　单壁碳纳米管增强焊料 63Sn-37Pb 和 Sn-3.8Ag-0.7Cu 的性能

K. Mohan Kumar，V. Kripesh，Andrew A. O. Tay

19.1　简介

随着集成电路技术的不断进步，集成电路对 I/O 点数和功率的需求日益增加，这造成了高密度晶片级封装中的焊球间距日益减小，而同时焊球的电流密度日益增加[1]。随着电子行业继续向微型化推进，可靠性成为了一个关键问题。在电流增加的同时，要求焊接凸点更多和更小，这已经导致焊接凸点的电流密度显著提高[2]，而这会引发电子迁移而造成焊接互连失效[3]。

因为焊料加工容易且成本低，它们作为机械和电气互连结构已在 IC 技术广泛应用。然而，由于焊料的熔点相对较低，焊点的蠕变是一个主要问题。当电子元器件开启和关闭时，电子封装的温度会经历周期变化。因为封装和基板的性质存在差别，封装和基板间焊接接点的热机械应力会呈现周期性的变化。这种周期应力最终以热机械疲劳形式导致焊接接点的失效[4,5]。

由于 IC 器件迈向超细间距封装的趋势不可阻挡，倒装芯片与基板间的互连结构承受的循环应力急剧增长，这导致互连结构中焊接接点的疲劳寿命大幅下降。解决此问题的方法之一是使用新材料，因为新材料能提供更好的机械、电气和热性能。而复合焊料就能提供优越的性能[6]。虽然人们已经在研究纳米颗粒和纳米管对焊料性能的影响[7-9]，但这些研究主要关注焊料的力学性能。本研究则给出了纳米管对焊料微观结构、机械、电气、润湿、热性能的影响。

另外，本研究也评估了复合焊料焊接接点的连接强度和蠕变强度。由于碳纳米管（CNT）具有优越的物理性能和独特的结构，自发现以来得到了越来越多的关注[10]。研究人员对利用这些独特的结构和优异的性能具有强烈的兴趣。其应用包括，氢储存、超级电容、生物传感器、机电驱动器（electromechanical actuator）、用于高分辨率成像的纳米探针等[11,12]。最近几年来，由于强化型 CNT 复合材料具有优良的机械、电气和热性能，对这种材料的开发引起了研究者们更大的研究兴趣[13-16]。CNT 展现出比高强度钢高近五倍的弹性模量（1TPa）和近 100 倍的抗拉强度（150GPa）性能。这种特性是由 CNT 的长度、直径、手性和方向决定的[17]。未来，人们的研究动机将会从 CNT 特殊的机械和物理性能转移到大块的工程材料

上。聚合物、陶瓷和金属便是良好的基体材料。CNT加强型聚合物基复合材料可以通过一定的工艺过程大量合成。该过程包括表面活化剂辅助加工、反复的搅拌、溶液的高能超声蒸发及界面共价功能化[18-20]。大多数对CNT基复合材料的研究集中在聚合物或陶瓷基体材料上，而对金属基体复合材料的研究却很少[21-23]。这主要是因为要将CNT在金属基体中进行均匀的分散是比较难实现的。

Nai等人[9]的工作表明，通过将纳米级的基体粉末与CNT进行混合，可以实现MWCNT和无铅焊料的分散和均匀混合。他们也表明了，对于实现CNT/无铅焊料纳米复合材料的全致密来说，粉末冶金过程是一种大有前途的技术。这种焊料与非加强型无铅焊料相比，屈服强度有显著的增强。

当前的一些研究说明了，由于可以作为增强焊接材料性能的材料，SWCNT将会被用于晶元级芯片封装（Wafer Level Chip Scale Packageing，WLCSP）。此项研究中，我们的目的是将CNT增强型纳米复合焊料进行制造和表征，并与原来的Sn-Pb和Sn-Ag-Cu焊料进行对比，用以显示其改善的物理、热、电气、机械和润湿性能。

19.2 实验部分

19.2.1 材料

该研究中使用的初始材料是第7类Sn-Pb和Sn-Ag-Cu焊料粉末（2~11μm）；使用的SWCNT是通过化学气相沉积法（CVD）制成的，通常其平均直径为1.2nm，长度在5~10μm。

19.2.2 复合焊料制备

首先，将焊粉和SWCNT称重，以此来调整两者合适的重量比。其中，制备了SWCNT含量在0.01wt%~1wt%的不同组分。然后采用工作转速为50r/min的V型椎搅拌器将预先称重的SWCNT和焊粉混合均匀。对于Sn-Pb复合焊料，在110bar的压力下，通过使用单轴冷冲压可以将混合均匀的复合焊粉进行固化；而对于Sn-Ag-Cu复合焊料，则需要在120bar压力下进行固化。对于Sn-Pb复合焊料来说，直径为35mm的固化绿色复合焊料的烧结温度为150℃；而对于Sn-Ag-Cu复合焊料来说，其烧结温度为180℃。让Sn-Ag-Cu复合焊料在180℃进行烧结的原因是为了达到固体烧结的一个合理的速率。烧结的密实物最终在室温下进行挤压，且挤压率为20:1。

19.2.3 扫描电子显微镜

使用钻石锯可以将实验样品从挤压后的焊料中切得，并用钻石膏对样品进行机

械抛光，并达到0.02μm级的抛光精度。在10kV下使用日本日立公司的FE-SEM 4100扫描电子显微镜，可以进行对微观结构的观察。通过使用装备有FE-SEM的能量色散X射线（Energy Dispersive X-ray，EDX）光谱仪，可以对各相进行元素分析。

19.2.4 热机械分析

通过采用美国铂金埃尔默（Perkin Elmer）公司的TMA-7型热机械分析仪，可以对复合焊料的线性热膨胀系数进行测定的，测试模式为扩展模式。采用的样品为直径为8mm的圆柱形样品。在加热温度为25~125℃时，可以获得Sn-Pb复合焊料的热机械分析（Thermomechanical Analyse，TMA）数据，而在25~150℃之间加热时，可以获得Sn-Ag-Cu复合焊料的热机械分析数据，两者的加热速率都为5℃/min。为了避免样品发生变形，在测试阶段中，所有的热机械分析实验都仅使用了5gf[⊖]的加载力。在线性温度范围内，可以从曲线斜率求得复合焊料标本的CTE。

19.2.5 差示扫描量热法

使用美国Perkin Elmer公司生产的DSC-7系统可以测得复合焊料标本的溶化特性。差示扫描量热法（Differential Scanning Calorimetry，DSC）实验是在温度范围为25~250℃，加热速率为10℃/min的条件下进行的。实验中纪录和分析了作为温度函数的热流量。整个扫描过程是在惰性氮气环境中执行的。

19.2.6 电学特性

通过采用四点探针技术，可以对条状样品的电导率进行测量。此样品是从冷压后的复合焊料上切得，尺寸为50mm×10mm，厚度为0.13mm。

19.2.7 润湿性

将焊锡合金冷轧成厚度为1mm和0.13mm的粗坯，并将其用来作为接头拉伸测试、润湿性和蠕变断裂分析的样品。为得到均匀的结构和成分，需将焊锡粗坯熔化四次。先使用电子秤对大约0.2g的重复熔化后的焊接粗坯进行称重。随后将称重后的焊接粗坯放置在超声波池中，并使用丙酮进行清洗。这里采用的基板是一块纯度为99.9%、尺寸为25mm×25mm×0.1mm的薄铜板。为了将这些小型基板进行抛光，首先使用碳化硅砂纸将其打磨至磨料数为800的程度，再将基板放置在丙酮中，并用超声波进行清洗，最后便可得到用于润湿性实验的超洁净基板。

⊖ gf：克力。1gf $=9.8\times10^{-3}$N。

通过使用以下技术可以对接触角进行测量。首先，在一块热平板上进行首次的润湿。将轻度活化松香（Rosin Mildly Activated，RMA）助焊剂加在铜基板上。接着，在将预先称重的焊接粗坯放置在铜基板之前，在焊接粗坯的表面上涂上一些助焊剂。在对回流的准备过程中，含有焊料和助焊剂的基板首先被预热到 100℃，然后再加热到 240℃的回流温度。回流后迅速取出标本，让其固化，稍后再淬火到室温。为了去除残余的助焊剂，在经过铜基板上的回流后，使用酒精对焊料进行时间为 10min 的清洗。在每次测试结束后，焊料滴以垂直于界面的方向将焊料滴切断，并将其安装在树脂上进行抛光，以此来观察它在铜基板上的形态和接触角。接下来，拍下该标本的照片，并借助现有的商业软件对铺展面积进行测量，以此来分析样本的照片。

19.2.8 显微硬度测试

在显微硬度压痕测试之前，需要将被烧结的样品抛光成镜面。通过使用带有维氏压头的数字微硬度测试仪，可以测量出复合焊料样本的显微硬度。为了对样本进行进一步的分析，使用 10g 的负载在样本上压出凹痕，使得复合焊料的不同部位都有平均 7 处压痕。

19.2.9 拉伸试验

拉伸试验的样品是由挤压棒加工而成。这里首先制备了标距长度为 25mm、直径为 5mm 的工字型标本。接下来的拉伸试验采用了美国英斯特朗公司（Instron）公司生产的 5569 拉升测试仪进行测试，其恒定跨头位移为 1mm/min，实验温度为室温。每组复合焊料有 5 份样本得到了测试。所有样品的测试都在失效时结束。

19.2.10 焊点抗拉强度

从纯度为 99.9%、具有矩形截面（10mm × 1mm）的半硬化铜棒上可以切得长 45cm 的铜样品。将这些样品浸泡在 50% 的硫酸中刻蚀，用以去掉样品表面的氧化层。使用商用的 RMA 助焊剂对交接表面进行迅速的融化，而其他表面则被焊料覆盖，以此来防止这些表面被熔融焊料润湿。将焊锡合金轧制成厚度为 1mm 的薄片，并将薄片切成能几乎覆盖铜样品交接表面的薄片。然后，将焊料切片放置在铝模中两个铜样品的交接表面之间，并将其切片放置在炉中加热到超过焊料熔点 50℃ 的温度。保持熔融状态 2min 后，通过螺钉驱动模具的辅助，慢慢地将样品焊接上。而通过调整模具两端的螺钉，可以获得厚度为 500μm 的焊点，这也是较好的焊点。随后，将样品放置在炉中冷却。结果表明，按照如此程序准备的拉伸试件的焊点厚度为 300 ~ 400μm。

19.2.11 蠕变断裂分析

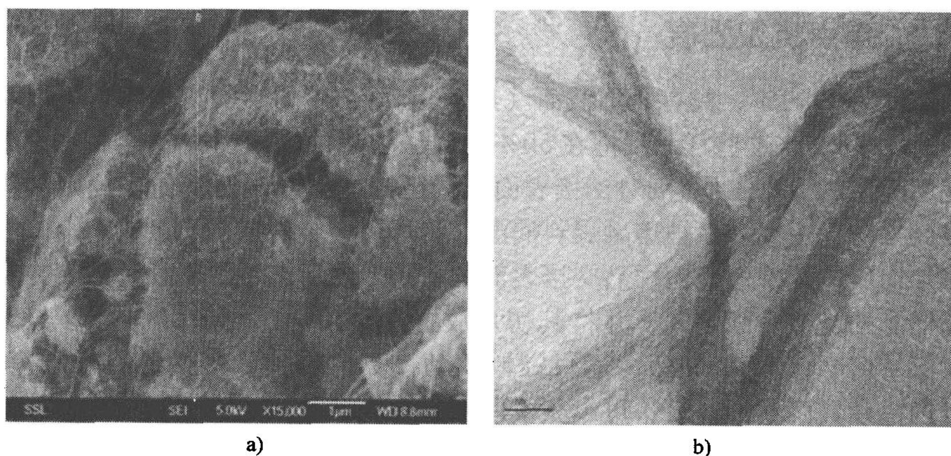
在两片工字型铜片之间采用复合焊接来搭接焊点，以此可以进行蠕变断裂测试。其中工字型铜片的制造方法如下：

首先，将两片纯度为99.9%、厚度为0.1mm的薄铜片线切割成工字型片。然后，通过冷轧将复合焊料合金制成厚度为0.13mm的粗坯，并将粗坯切成尺寸为1mm×1mm的方形标本。使用稀硫酸清洗工字型铜基板，再用丙酮进行冲洗。在铜基板的尖端涂上阻焊剂，以此来获得$1mm^2$的横截面区域。接着，将RMA助焊剂涂于基板的每一处尖端，并将复合焊接粗坯夹在两片铜基板之间。在一个可编程序烘箱内进行回流焊的操作。蠕变断裂的寿命测试中加有10.4MPa的静载负荷，测试温度为室温。

19.3 结果与讨论

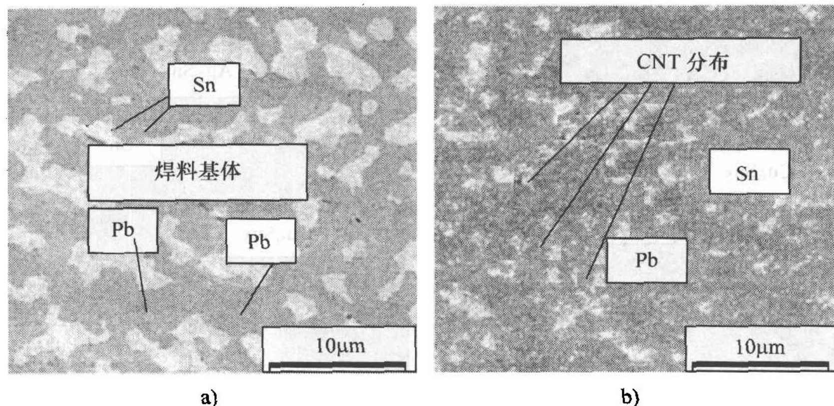
19.3.1 微观结构测试

在本实验中，SWCNT的SEM和TEM的显微结构如图19.1所示。原始的Sn-Pb焊料的FE-TEM显微结构图如图19.2a所示，其中的锡粒对比色为白色，铅粒对比色为深色。铸造的Sn-Pb焊料所具有的平均粒径为5.12μm。图19.2b给出了0.3 wt% SWCNT掺杂的Sn-Pb复合焊料的FE-TEM高精细显微结构图。这种结构是CNT均匀分布的结果。使用图形分析软件可以测得复合材料的平均粒径，其值为1.08μm。同时还可以观察到，对于没有添加CNT的焊料和添加了CNT的焊料来说，两者的显微结构存在着显著的差别。



a) b)

图19.1 SWCNT的显微结构图像（SWCNT采用化学气相沉积法制成）
a）SWCNT的扫描电子显微镜（SEM）图像 b）SWCNT的透射电子显微镜（TEM）图像



a) b)

图 19.2 63Sn-37Pb 焊料的 FE-SEM 的显微结构图像

a) 0 wt% SWCNT b) 0.3 wt% SWCNT

在焊料的基体中，可以观察到一些孔隙。这样的孔隙是由烧结过程所导致的。在烧结的过程中，焊料基体中的流动物质和 SWCNT 充当了固体杂质[24]。通过范德华力的作用，SWCNT 之间相互缠绕。由于此现象的存在，实现 SWCNT 在焊料基体中呈高度的均匀分散是相当困难的。在这种情况下，焊料基体里缠绕的 SWCNT 将可能导致基体中出现孔隙，这也正是显微镜中所观察。

图 19.3 给出了 Sn-Ag-Cu + SWCNT 复合焊料与纯 Sn-Ag-Cu 焊料的 FE-SEM 显微结构的比较。图 19.3a 给出了 Sn-Ag-Cu 焊料的微观结构，该微观结构由两相组成：一相是深灰色的 Cu_6Sn_5，另一相是在 β-Sn 焊料基体中均匀分布的明亮浅灰色颗粒 Ag_3Sn。在纯净的 Sn-Ag-Cu 焊料中，第二相中的颗粒平均尺寸在 3.75 ~ 4.25μm 之间。如图 19.3b 所示。Sn-Ag-Cu 焊料添加有 1wt% 的 SWCNT，其第二相的颗粒平均尺寸在 0.5 ~ 0.8μm。在 SWCNT 加强型焊料样品中，SWCNT 分布在 Ag_3Sn 等轴晶粒的边界。根据单相中原子数的不同，可以识别出这些 SWCNT。越亮的区域边界对应越多的原子数目，越暗的区域对应越少的原子数目。图 19.4 给出了由 EDX 给出的元素分析结果。激增的“C”处高峰表示，Ag_3Sn 颗粒边界处具有 SWCNT。这也表明了在烧结过程后，在焊料基体中仍然残留有 SWCNT，但是这些 SWCNT 主要集中在 Ag_3Sn 颗粒的边界。

晶粒细化可能是由如下原因造成的：首先，SWCNT 是一种陶瓷材料；其次，在加工复合焊料标本的过程中，烧结时的温度导致陶瓷材料的极快速扩散，从而抑制了 Ag_3Sn 的表面扩散[25]。图 19.2 给出了不同 SWCNT 质量分数下对应的微观结构的强化结果，该结果表明，复合焊料的烧结微观结构对原材料的初始成分和形态具有强烈的依赖性。

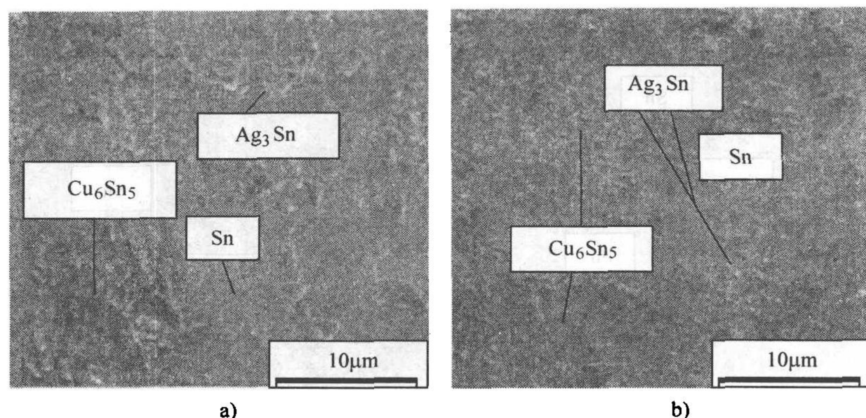


图 19.3　Sn-3.8Ag-0.7Cu 的 FE-SEM 显微结构图像

a) 0 wt% 的 SWCNT　b) 1 wt% 的 SWCNT

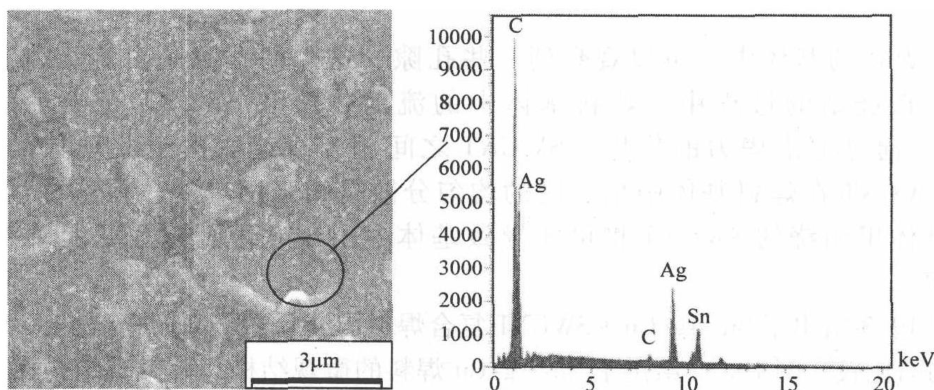


图 19.4　对烧结后的 Sn-Ag-Cu/CNT 复合材料中 Ag_3Sn 颗粒边界处 SWCNT 相的识别（碳存在于白色区域处的 EDS 之中）

19.3.2　热膨胀系数

使用 TMA 可以对热膨胀系数（CTE）进行测定，并可以由热应变-温度关系图的初始直线斜率算出热膨胀系数。对于纯净的 Sn-Pb 和 Sn-Ag-Cu，其热膨胀系数分别为 25.8×10^{-6}/℃和 18.7×10^{-6}/℃，这与文献中所描述的值相近[26,27]。对于添加不同质量分数 SWCNT 的 Sn-Pb 和 Sn-Ag-Cu，其热膨胀系数如图 19.5 所示。复合焊料的热膨胀系数比原始合金要低。同时也可以得出，随着 SWCNT 的增加两种焊料的热膨胀系数都会降低。通常来说，导致热膨胀系数变低的原因在于，CNT 所具有的坚固结构和其在焊料基体里具有的良好的分散性，而这样的特性可以阻止高温下基体的膨胀。然而，存在着一些可能影响纳米复合焊料热膨胀系数的因素，这些因素包括：测试温度下的 CNT 与基体之间的界面附着力、CNT 取向的缺乏和较高 CNT 负荷导致的不可避免的凝结现象。这些因素也需要通过进一步研究和分

析进行确认。

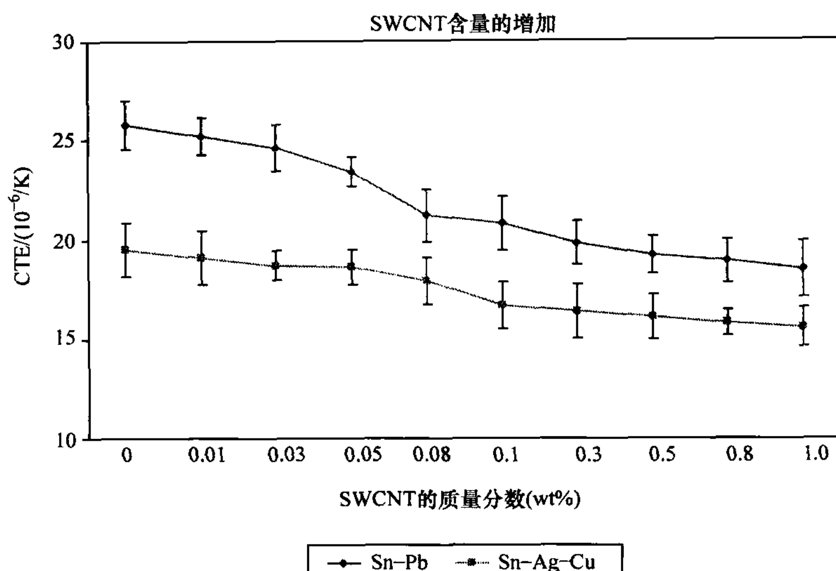


图 19.5　不同 SWCNT 质量分数的 Sn-Pb 和 Sn-Ag-Cu 的热膨胀系数变化

19.3.3　DSC 分析

对于含有不同质量分数 SWCNT 的 Sn-Pb 和 Sn-Ag-Cu 复合焊料来说，其熔点和起始转变温度等热性质可以通过 DSC 测试进行测定。表 19.1 给出了 DSC 分析结果。图 19.6 和图 19.7 给出了 Sn-Pb 和 Sn-Ag-Cu 焊料与其含 SWCNT 的复合焊料对应的 DSC 热像图。各个热像图的形状几乎相似。需要采用两个参量来表征这些热像图，分别为与起始转变温度相关的吸热尖峰和与熔点准确对应的尖峰温度。根据表 19.1 可知，复合焊料的熔点和起始转变温度随 SWCNT 含量的增加而减小。根据最近的报告，添加纳米腔和纳米二氧化硅的聚醚醚酮（Polyether Ether Ketone, PEEK）具有与 SWCNT 相似的熔点递减趋势[28]。

表 19.1　Sn-Pb 和 Sn-Ag-Cu 复合焊料起始转变温度和熔点

SWCNT（wt%）	63Sn-37Pb		Sn-3.8Ag-0.7Cu	
	转变温度/℃	熔化温度/℃	转变温度/℃	熔化温度/℃
0	181.1	183.3	217.7	221.0
0.03	181.1	182.8	217.1	220.1
0.08	180.2	182.2	216.4	219.8
0.1	179.5	182.0	216	219.3
0.3	179	181.9	215.6	218.9
1	176.3	181.1	213.4	217.9

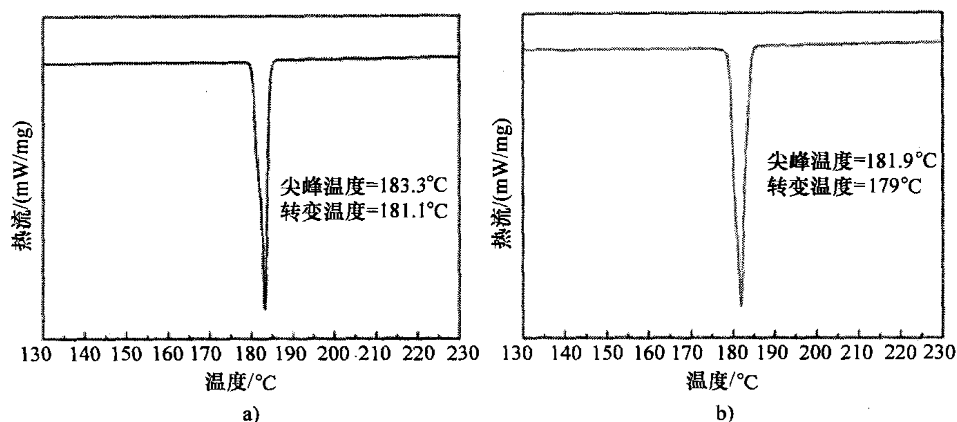


图 19.6 加热速率为 10℃/min 时的 DSC 热像图

a) 63Sn-37Pb 焊料 b) 63Sn-37Pb +0.3 wt% SWCNT

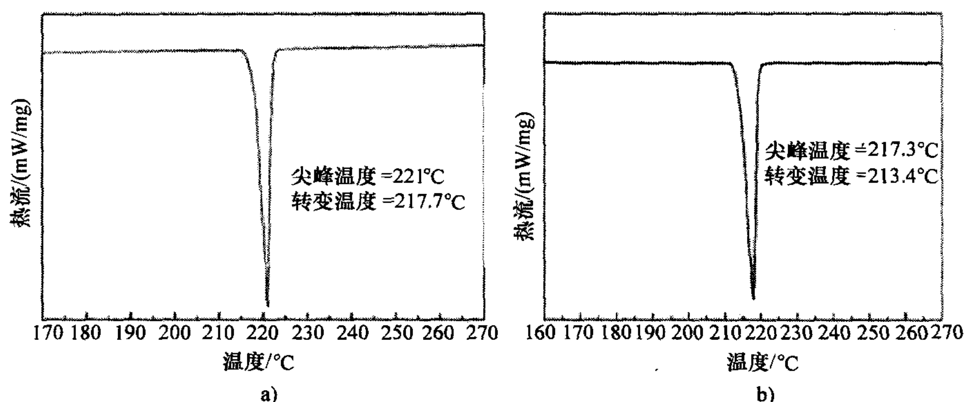


图 19.7 加热速率为 10℃/min 时的 DSC 热像图

a) Sn-3.8Ag-0.7Cu b) Sn-3.8Ag-0.7Cu +1 wt% SWCNT

表面不稳定性的增加是导致焊料熔点降低的可能原因，而该变化是因添加 SWCNT 所致。因为添加 SWCNT 后会导致表面自由能的增加。同时，CNT 的尺寸效应能明显改变焊料的晶界/界面特征，从而导致物理性质的改变[29-31]。

从表 19.1 可知，纳米复合焊料的熔点和起始转变温度随着 CNT 含量的增加而降低。然而，Sn-Ag-Cu/SWCNT 系统的熔化温度比 Sn-Pb/SWCNT 系统低很多。这主要是因为，在无铅焊料中，CNT 和 Ag_3Sn 之间存在着良好的附着力。

若在 Sn-Pb 和 Sn-Ag-Cu 复合焊料中分别添加 SWCNT，会使得焊料的熔点只降低 3.4℃和 1.5℃。其降低的变化不大，且由此产生的纳米复合焊料可以很轻易地应用在目前被推荐的回流条件中。

19.3.4 电导率

图 19.8 给出了随着 SWCNT 质量分数的变化，Sn-Pb 复合焊料和 Sn-Ag-Cu 复合焊料的电导率相应的变化。Sn-Pb 复合焊料和 Sn-Ag-Cu 复合焊料的电导率分别为 10.58% IACS（国际退火铜标准）和 14.29% IACS。从图中可以明显看出，随着 SWCNT 含量的增加，复合焊料的电导率也会增加。添加 0.05 wt% 的 SWCNT 之后，Sn-Pb 基复合焊料的电导率从 10.58% IACS 变为 11.04% IACS。若进一步添加 SWCNT，电导率的值则会增加到 11.86% IACS。其增量比 Sn-Pb 母合金高 12%。发现 Sn-Ag-Cu 基复合焊料也有相似的特性。纯 Sn-Pb 焊料和 Sn-Ag-Cu 焊料的电导率与文献中所描述的相同[27]。而环氧 CNT 复合材料的电导率也具有相似的增量[32]。

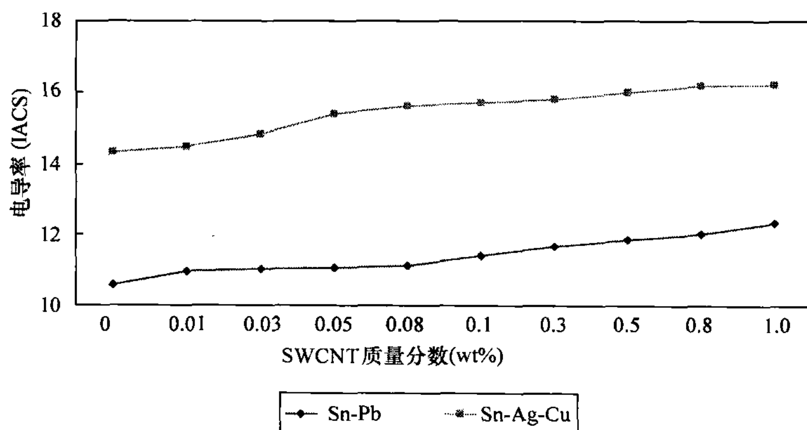


图 19.8 不同 SWCNT 质量分数的 Sn-Pb 和 Sn-Ag-Cu 焊料的电导率变化

不断地增加 SWCNT 的添加量，使得纳米复合焊料的电导率保持增加，这样的现象可以由如下事实解释：在渗流阈值对应的情况下，CNT 的网状结构被固定的焊料基体包围。即使 CNT 不相互接触，但是只要 CNT 之间的间距小于导电电子的跃迁距离，纳米复合焊料的电导率便会增加[33]。

19.3.5 接触角

图 19.9 给出了当 SWCNT 含量变化时，对 Sn-Pb 焊料和 Sn-Ag-Cu 焊料的接触角进行测量的结果。可以看出，当 SWCNT 含量小于 0.1wt% 时，随着 SWCNT 含量的增加，两种复合焊料的接触角不断减小；而当 SWCNT 含量大于 0.1wt% 时，接触角便保持增长。当 SWCNT 含量为 0.08wt% 时，Sn-Pb 复合焊料的最小接触角为 15.8°；而当 SWCNT 含量为 0.1wt% 时，Sn-Ag-Cu 复合焊料的最小接触角为 27°。测得 Sn-Ag-Cu 焊料的接触角为 34.2°，这与其他研究人员在相关文献中的报告

相近[27]。

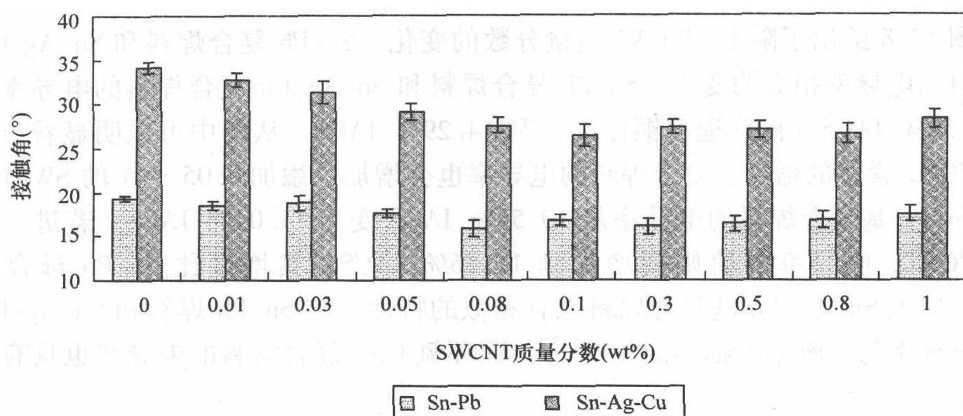


图 19.9 随着 SWCNT 含量的改变，铜基板上复合焊料的接触角的变化情况

采用 CNT 作为添加剂对润湿性带来的影响可以按如下原因解释。助焊剂和铜之间表面能的增加，或助焊剂与焊料之间表面能的减少，均会减小接触角，从而增加润湿性。由于 SWCNT 能够促进上述改变，因此会使得润湿性得到改善。由于存在化学反应，预计当 SWCNT 的含量增加到一定值时，助焊剂和焊料之间的表面张力会急剧增加。在 Loomans[34]关于无铅焊料系统的研究报道中，已经出现了与此相似的发现。

19.3.6 润湿性

为了评估焊料的润湿性，对具有固定质量的焊料的铺展面积和润湿面积进行了测量[35]。图 19.10 给出了两种复合焊料的铺展面积。从该图可以得到，两种材料的接触角具有相似的趋势。对两种复合焊料而言，在 SWCNT 含量小于 0.1wt% 时，铺展面积随着 SWCNT 含量的增加而增加；在 SWCNT 含量大于 0.1wt% 时，铺展面积随之减小。当 SWCNT 含量为 0.8wt% 时，Sn-Pb 复合焊料的铺展面积达到最大值，其值为 159.5mm^2；而当 SWCNT 含量为 0.1wt% 时，Sn-Ag-Cu 焊料的铺展面积达到最大值，其值为 128.5mm^2。

我们相信，CNT 的添加加强了锡原子和铜原子之间原子轨道的相互作用，从而大大地改善了铺展面积。然而，若将 CNT 添加至高于某个临界浓度的程度时，焊料的润湿性将会退化，且其铺展面积也会减小。由于 CNT 和锡原子之间的轨道反应不会很强烈，当 CNT 的浓度很高时，锡原子将不再作为基体金属发挥重要作用。因此，当 CNT 浓度超过一定的临界值时，铺展面积和润湿性将会变得更差。

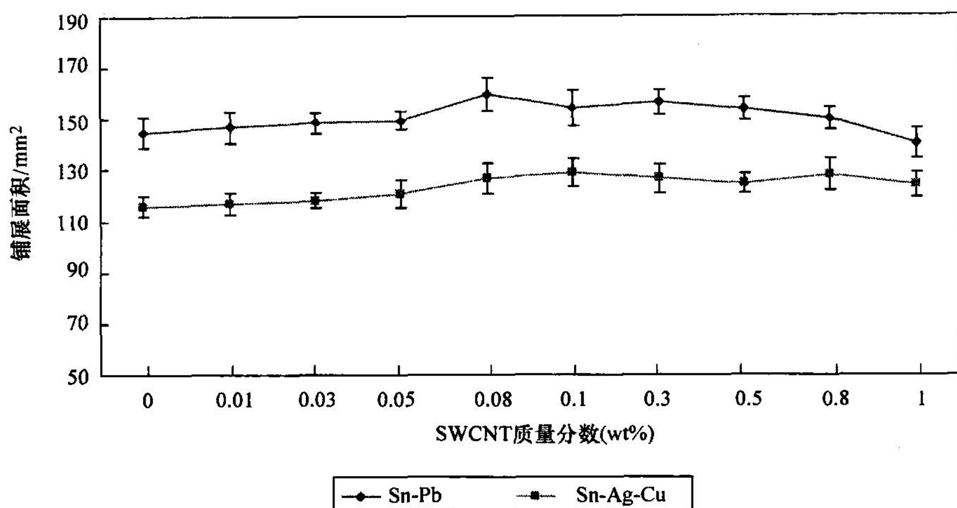


图 19.10　所含 SWCNT 的质量分数不同时，复合焊料的铺展面积的变化情况

19.3.7　显微硬度

图 19.11 给出了对于复合焊料合金而言，SWCNT 含量与显微硬度的函数关系。其中，取复合焊料样品不同部位的 7 个读数的平均值为最终值。可以看到，两种焊料合金的显微硬度都有随 SWCNT 含量增加而增加的趋势。由显微硬度测试也可以看到，经过 SWCNT 强化后，Sn-Ag-Cu 复合焊料的硬度比 Sn-Pb 复合焊料的硬度稍高。Sn-Pb + 0.5 wt% CNT 复合焊料的平均显微硬度比 Sn-Pb 焊料合金高出 16.5%，然而，与原始的 Sn-Ag-Cu 焊料相比，当 SWCNT 的添加量为 1wt% 时，Sn-Ag-Cu 焊料的显微硬度值有近 18% 的提高。

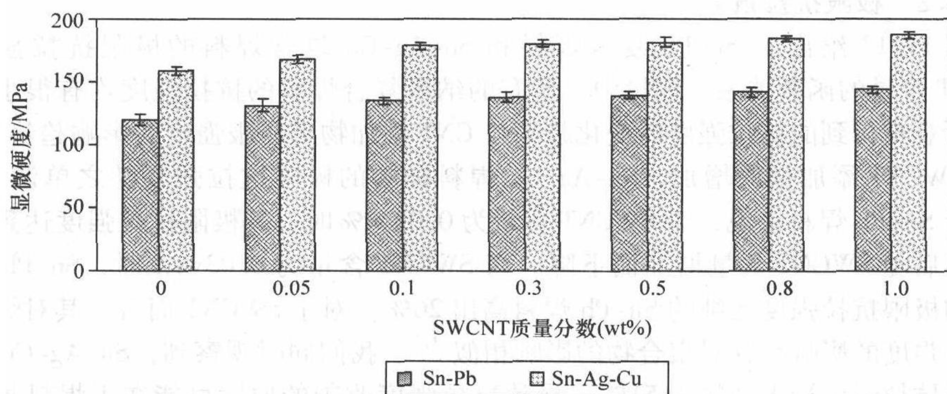


图 19.11　所含 SWCNT 的质量分数不同时，复合焊料的显微硬度变化情况

19.3.8 拉伸性质

19.3.8.1 屈服强度

图 19.12 所示为对 CNT 添加剂对两种复合焊料的屈服强度的影响。可以看到，随着 CNT 含量的增加，两种复合焊料的屈服强度都会增加。有趣的是，随着 CNT 含量的增加，Sn-Ag-Cu 复合焊料的屈服强度连续增加。但是对于 Sn-Pb 焊料而言，当 CNT 含量小于 0.3wt% 时，其屈服强度呈增加之势；而当 CNT 含量大于 0.3wt% 时，屈服强度随后降低。在这两种情形中，发现焊料不可能吸收超过 1wt% 的 SWCNT。当 CNT 添加量为 1wt% 时，Sn-Ag-Cu 复合焊料的屈服强度的最大增幅比纯净的焊料高出 52.9%。相反，当 CNT 添加量为 0.3wt% 时，Sn-Pb 焊料的屈服强度达到最大增量，增幅为 18%。

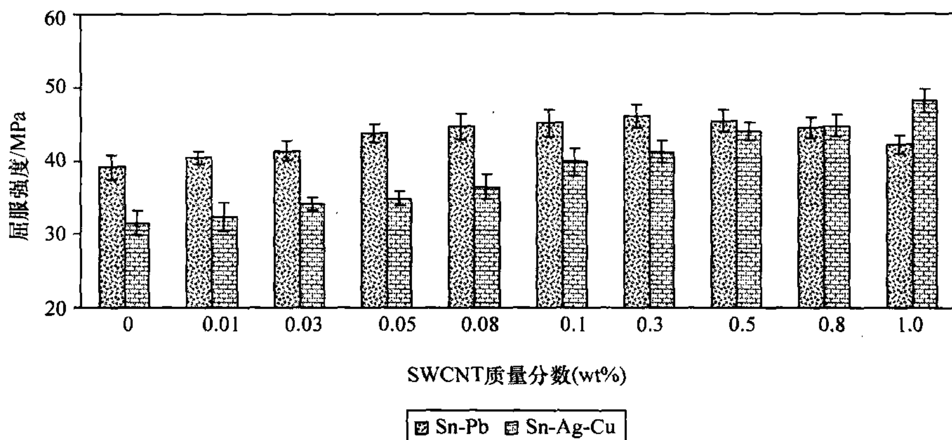


图 19.12 所含 SWCNT 的质量分数不同时，复合焊料的屈服强度的变化情况

19.3.8.2 极限抗拉强度

图 19.13 给出了 Sn-Pb 复合焊料和 Sn-Ag-Cu 复合焊料的极限抗拉强度与 SWCNT 含量的函数关系。测量中，所有的纳米复合焊料的抗拉强度均有很小的偏差。所观察得到的抗拉强度的变化趋势与 CNT 添加物对屈服强度的影响趋势相似。随着 SWCNT 添加量的增加，Sn-Ag-Cu 焊料标本的极限抗拉强度随之单调增加。而对于 Sn-Pb 焊料来说，当 SWCNT 含量为 0.03wt% 时，其极限抗拉强度达到最大值，然后随 SWCNT 含量增加而下降。当 SWCNT 含量为 0.03wt% 时，Sn-Pb 焊料具有的极限抗拉强度比纯的 Sn-Pb 焊料高出 26%。对于 SWCNT 而言，其对焊料极限抗拉强度的影响与其对聚合物的影响相似[32]。我们同时观察到，Sn-Ag-Cu 焊料的极限抗拉强度最大增幅为 51%。导致抗拉强度改善的原因可能在于焊料基体和 SWCNT 之间强烈的相互作用，正是这种相互作用使得 SWCNT 在纳米复合材料中具有良好的分散结果。这些分散均匀的 SWCNT 便可能是抗拉强度增加的原因之一。然而，当 SWCNT 的含量较高时，其不能在焊料基体中进行适当的分散，同时

又因为其具有巨大的表面能，从而会附聚成块[36]。正如当 CNT 含量超过 0.03wt% 时所观察到的 Sn-Pb 焊料的情况一样，焊料的抗拉强度会减小。

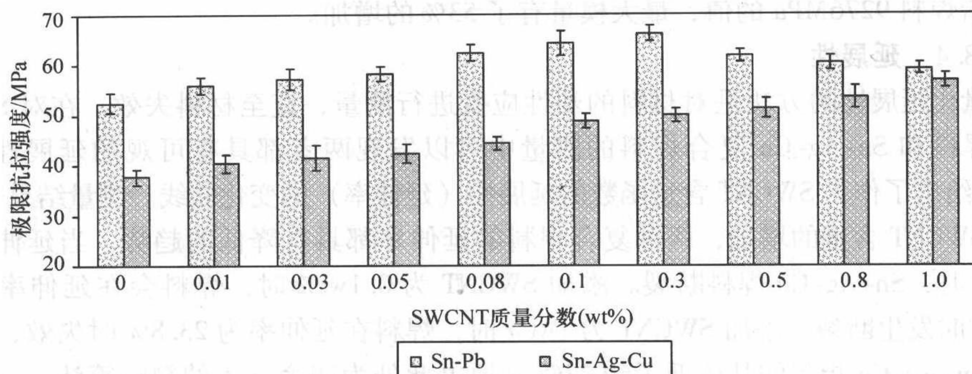


图 19.13　SWCNT 含量对 Sn-Pb 复合焊料和 Sn-Ag-Cu 复合焊料的抗拉强度的影响

19.3.8.3　弹性模量

图 19.14 给出了当 SWCNT 的质量分数不同时，两种复合焊料（Sn-Pb 和 Sn-Ag-Cu）的弹性模量的变化情况。与屈服强度、极限抗拉强度一样，随 SWCNT 含量的增加，Sn-Ag-Cu 复合焊料的弹性模量随之单调增加；而对于 Sn-Pb 而言，当 SWCNT 含量在 0.3wt% 时，其弹性模量达到最大值。由于 CNT 允许应力在晶粒界面大幅转移，由此产生的强化效果导致了弹性模量随 SWCNT 含量增加而总体增加的趋势。倘若假设在烧结过程后，所有的纳米复合材料均处于一种相似的高质量的分散状态，这样就可以对 Sn-Pb 复合焊料的表现做出可行的解释。当 CNT 含量为 0.3wt% 时，在 SWCNT/Sn-Pb 复合焊料的烧结过程中可以观察到一些凝聚物，且这些凝聚物的数量不断增加。我们认为凝聚物是焊料再次凝聚的结果，且这些凝聚物显著地降低了焊料的杨氏模量。当 SWCNT 含量为 1wt% 时，Sn-Ag-Cu 复合焊料

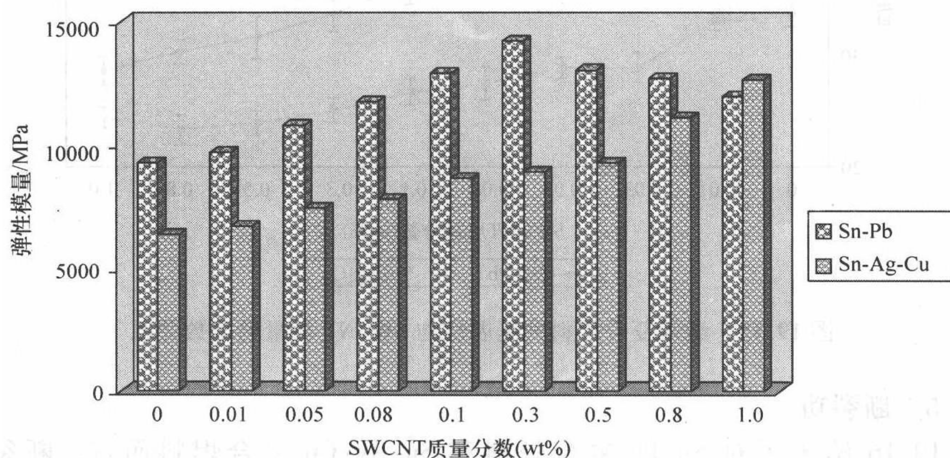


图 19.14　两种复合焊料的弹性模量随 SWCNT 质量分数的变化情况

达到 12642MPa 的最大模量，这比原始焊料 6385MPa 的模量值要高出 98%。当 CNT 含量为 0.3wt% 时，Sn-Pb 复合焊料达到 14216MPa 的最大模量。这表明了相比原始焊料 9276MPa 的值，最大模量有了 53% 的增加。

19.3.8.4 延展性

量化延展性的方法是对材料的塑性应变进行测量，直至材料失效。在对 Sn-Pb 复合焊料和 Sn-Ag-Cu 复合焊料的测量中可以发现两者都具有可观的延展性。图 19.15 给出了作为 SWCNT 含量函数的延展性（延伸率）的变化曲线。测量结果表明，随着 SWCNT 含量的增加，两种复合焊料的延伸率都具有降低的趋势。当延伸率到 33.3% 时，Sn-Ag-Cu 焊料断裂。添加 SWCNT 为 0.1wt% 时，焊料会在延伸率达到 26.6% 时发生断裂。添加 SWCNT 为 1wt% 时，焊料在延伸率为 23.8% 时失效，这比原始 Sn-Ag-Cu 焊料的基体低了约 27%（原书此处为四舍五入的简略算法。——译者注）。这表明，在添加了 CNT 的情况下，Sn-Ag-Cu 焊料的脆性增加，这也和 Chen 等人关于复合焊料的研究结果一致[37]。如图 19.15 所示，当添加 0.03wt% 的 SWCNT 进行强化后，Sn-Pb 焊料的延伸率比纯的 Sn-Pb 焊料的延伸率明显要更低；当 SWCNT 的含量从 0.03wt% 增加到 0.5wt% 时，延伸率却会下降。当 SWCNT 含量为 0.5wt% 时，焊料的延伸率比纯的 Sn-Pb 焊料降低了 24%。从这点可以明显看出，随着 SWCNT 含量的增加，复合焊料基体的刚性增加，由此两种复合焊料的脆性也随之增加。在所有的情况下，失效时所对应的延伸率均有所降低。导致这种现象的主要原因在于，焊料基体中的 SWCNT 具有物理约束的作用，并最终限制了基体的变形。

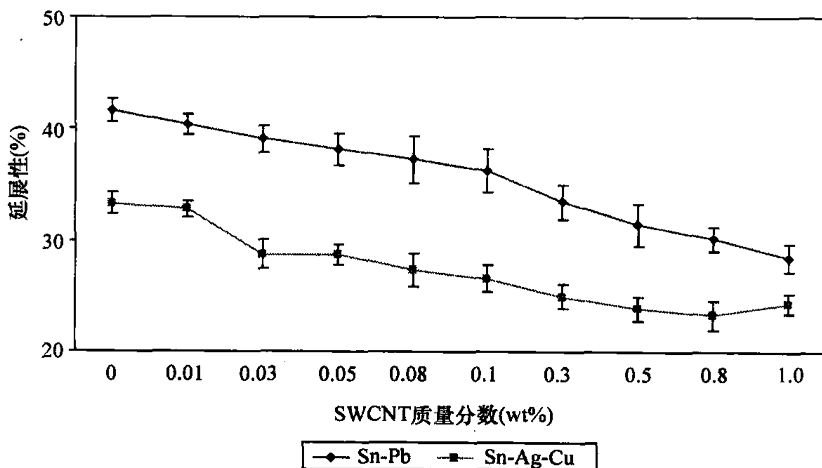


图 19.15 纳米复合焊料的延展性与 SWCNT 含量的函数关系

19.3.8.5 断裂功

图 19.16 给出了对 Sn-Pb 复合焊料和 Sn-Ag-Cu 复合焊料而言，断裂功随 SWCNT 含量变化的情况。然而，随着 SWCNT 含量的增加，Sn-Ag-Cu 复合焊料的断裂功并非呈现线性变化的趋势。在此情形下，可以观察到断裂功的最大值和最小

值。断裂功的最小值出现在 SWCNT 添加量为 0.5wt% 时，而最大值则是出现在未掺杂的 Sn-Ag-Cu 焊料中。对于 Sn-Pb 焊料而言，断裂功的最小值发生在 CNT 含量为 0.8wt% 时，而最大值则是出现在未掺杂的 Sn-Pb 焊料的情况下。

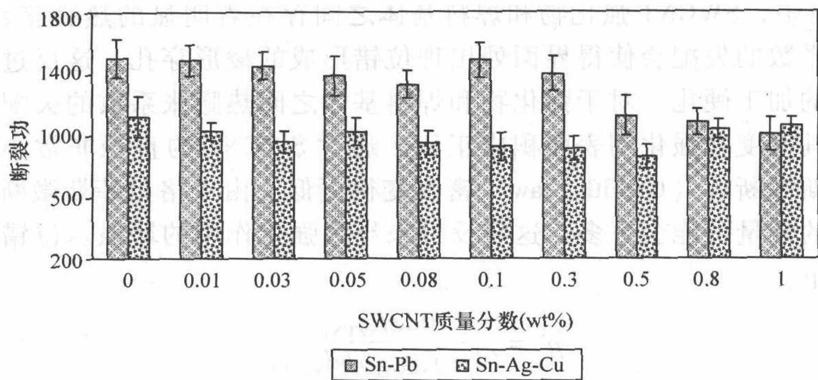


图 19.16　Sn-Pb 复合焊料和 Sn-Ag-Cu 复合焊料中 SWCNT 含量对断裂功的影响

19.3.9　强化机理

19.3.9.1　晶粒细化

表 19.2 给出了经过 CNT 强化后与未经过 CNT 强化的复合焊料的晶粒尺寸值，该值是通过图像分析测得的。随着强化添加物的增加，晶粒尺寸逐渐降低，这在复合材料中也是很普遍的。在烧结过程中，由于 CNT 可充当再结晶的形核位置，随着强化物体积分数的增加，再结晶晶粒的体积分数也逐渐增加。可以观察到，随着 SWCNT 质量分数的增加，复合焊料的晶粒尺寸减小，由此造成了 Hall-Petch 机理下的强化效应。由于 SWCNT 能阻止晶粒的生长，其便能控制复合焊料的晶粒尺寸。图 19.3 所示的复合焊料的 FE-SCM 显微结构图中，可以清晰地观察到这样的晶粒细化过程。其中，Hall-Petch 机理的关系式如下：

$$\sigma_H = \sigma_o + \frac{k}{\sqrt{D}}$$

式中，σ_H为屈服强度；σ_o为摩擦应力；k 为常数；D 为颗粒尺寸。

这里，随着复合材料晶粒尺寸的减小，屈服应力逐渐增加。

表 19.2　Sn-Pb 复合焊料和 Sn-Ag-Cu 复合焊料的晶粒尺寸

复合焊料	晶粒尺寸/μm
63Sn-37Pb	5.12
63Sn-37Pb +0.3wt% CNT	1.08
Sn-3.8Ag-0.7Cu	3.75 ~4.25
Sn-3.8Ag-0.7Cu +1wt% SWCNT	0.5 ~0.8

19.3.9.2 热膨胀系数的失配

63Sn-37Pb 焊料的热膨胀系数为 $25.8\times10^{-6}/℃$，而相比之下 SWCNT 的热膨胀系数就低很多，其数值为 $-1.5\times10^{-6}/℃$[36]。因此，在掺杂有 SWCNT 的 Sn-Pb 焊料中，SWCNT 强化物和焊料基体之间存在着明显的热膨胀系数失配。而热膨胀系数的失配会使得界面处出现位错形成的棱形穿孔，这反过来会导致焊料基体的加工硬化。对于强化物和焊料基体之间热膨胀系数的失配产生的位错来说，其密度和强化剂表面积成正比。通常 SWCNT 的直径非常小，这也使得格里菲斯微断裂（Griffith Flaw）密度变得更低。由于格里菲斯微断裂密度较低，位错的数量可能会更多，这将反过来导致强化作用的增强。位错密度的计算公式如下：

$$\rho^{C}=\frac{10A\varepsilon f_{SWCNT}}{(1-f_{SWCNT})bd_{SWCNT}}$$

式中，f_{SWCNT}为 SWCNT 的质量分数；ε 为由于 SWCNT 和焊料基体之间热膨胀系失配产生的失配应变；b 为伯格斯矢量；d_{SWCNT}为 SWCNT 的直径。

应力的增量可以由下式表示：

$$\Delta\sigma_{C}=\sqrt{3}\alpha\mu b\sqrt{\rho^{C}}$$

式中，μ 为焊料的刚性模量；b 为伯格斯矢量；α 为常数。

19.3.9.3 Orowan 机理

SWCNT 和位错的相互作用可以抑制位错的移动，从而造成 CNT 之间位错的弯曲。位错弯曲产生的反应力可以阻止位错进一步的迁移，并增强屈服强度。在金属复合材料中，强化物的形状通常很粗糙，且晶粒的间距较大，Orowan 机理在其中的作用并不明显。但是，由于 CNT 中细小晶粒的直径仅有数个纳米，Orowan 机理在 SWCNT 强化的复合材料中具有更大的作用。在这种情况下，通过 SWCNT 和位错的相互作用，可以有效地强化焊料基体。

因此，对于复合焊料的剪切强度而言，其增量可以由下式表示：

$$\Delta\tau=\frac{K\mu A^{\frac{1}{2}}b}{r\ln\frac{2r}{r_{o}}}$$

式中，K 为一个常数，表征了在基底与基底之间的位错相互作用中位错群的透明度；μ 为焊料基体的刚性模量；r 为体积折换成的 SWCNT 半径，值为 7.087nm；b 为伯格斯矢量；A 为常数，边位错对应的 A 值为 0.093，螺形位错对应的 A 值为 0.14。

19.3.9.4 残余应力

CNT 和焊料基体之间的热膨胀系数错配导致了复合焊料中残余应力的出现。焊料基体保持拉伸状态，强化后的 CNT 保持压缩状态。在由陶瓷强化物经过强化后，在具有金属基体的复合材料中可以观察到类似的情形[34]。残余应力的存在也

会使得复合焊料的屈服强度增加。

从先前的讨论可以得出，复合焊料的屈服强度和极限抗拉强度的增强有可能导致如下三种结果的出现：晶粒尺寸的细化、焊料基体和 CNT 热膨胀系数错配产生的位错密度的增加，以及 Orowan 循环机理的出现。

按如下机理可以对复合焊料延展性的降低进行解释：作为一个普遍的现象，随着强化添加物的增加，金属基复合材料的延展性会随之降低[31]。导致上述现象的主要原因可能在于 SWCNT 所具有的有限的延展性[32]。另外，SWCNT 和基体之间弹性特性的巨大差异，以及在位错周围产生的应力场，都可能使得 SWCNT 对位错的移动产生限制作用。

19.3.10 断裂研究

图 19.17a、b 给出了 Sn-Pb 复合材料的断裂表面。图中所呈现的低倍率剖面图显示了极限塑性断裂的方式，此方式由表面上的凹痕表征。如图 19.18a、b 所示，若在较高放大倍率的情况下进行更近距的观察，便可以看到 CNT 的断裂口。

图 19.17a 所示为 Sn-Pb 焊料标本的断口组织。其中，具有凹痕的断裂表面证明了焊料所具有的高延展性。然而，经过 CNT 强化的复合焊料却表现出有限的延展性。如图 19.17 和图 19.18 所示，断裂发生在垂直于加载轴的方向上。如图 19.18 所示，在焊料发生拉伸变形后，由于基体合金本身具有良好的延展性，焊料基体和 CNT 之间粘附得很好。在复合焊料基体和 CNT 之间边界的表面上，可以观察到很多凹痕。可以看到，在表面上的 CNT 很像是被削过。由此观察结果可以推断，断裂最初发生在焊料基体中，其通过孔洞生成、传播并最终使得粘附在基体上的 CNT 发生了剪切。此结果表明，界面粘附作用很强的 CNT 强化型复合焊料已被开发出来。

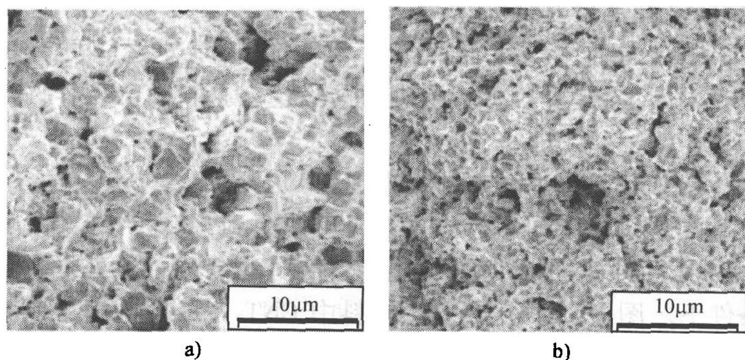
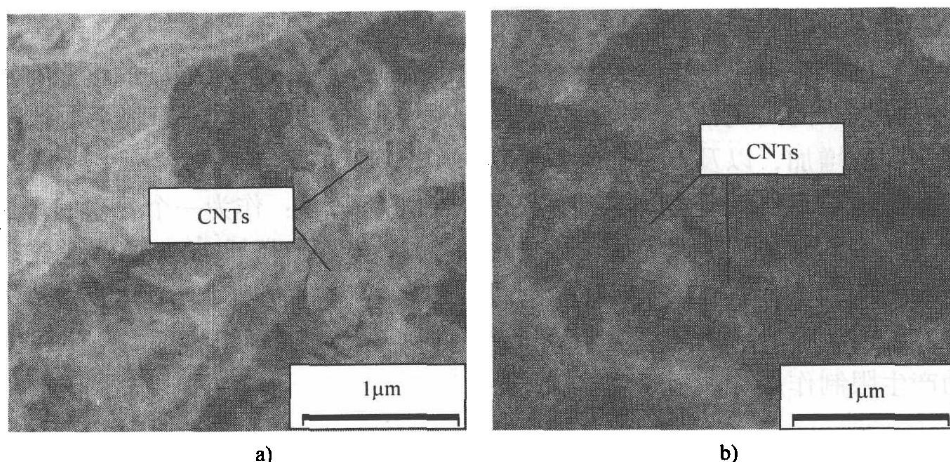


图 19.17 对 Sn-Pb 复合焊料标本的断裂表面进行低放大倍率 FE-SEM 图像

a) 0.01wt% 的 SWCNT b) 0.5wt% 的 SWCNT



a) b)

图 19.18 对 Sn-Pb 复合焊料标本断裂表面进行高放大倍率 FE-SEM 图像
a) 0.01wt% SWCNT b) 0.5wt% SWCNT

19.3.10.1 Sn-Pb 复合焊料的断裂机理

从图 19.18 所示的断口组织 FE-SEM 图上可以明显地观察到，复合材料的内部裂纹所具有的方向通常垂直于加载轴所在的方向。这里没有观察到 CNT 毛刺。这些结果表明，裂痕首先发生在焊料基体中，随后通过 CNT 强化物进行传播和剪切。这些发现符合焊料基体与 CNT 之间牢固的界面作用。

根据 Lloyd 的研究工作[33,34]，有三种可行的方式来对复合材料的断裂特性进行观察：①如果强化物和基体的界面强度较低，断裂能够发生且通过界面进行传播；②如果界面和基体的强度较大，只有在加载大于断裂应力时，强化物才发生断裂；③若基体的强度比界面和强化剂的强度更弱，断裂可能会按照孔洞聚集和生长的机理发生。目前的 SWCNT 基复合材料中，可以对观察到的断裂机理进行如下的描述：相比于焊料-CNT 的界面和 CNT，断裂更可能发生在强度相对较弱的焊料合金基体中。断裂最初可由孔洞形核和传播而引发。当断裂传播到 CNT-焊料的基体界面时，由于 CNT-焊料基体之间具有高强度的界面结合，因而两者不会分开。因此，在达到失效应力时，CNT 中的高应力将使其被剪断。

19.3.10.2 Sn-Ag-Cu 复合焊料的断裂机理

通过对大量的断口显微图进行的观察，可以得到 Sn-Ag-Cu 复合焊料标本的详细断裂特性。采用 SEM 来对断裂样本进行高倍率的探测，此处样本的变形发生在拉伸加载的条件下。图 19.19 给出了在焊料中 CNT 含量不同时，断裂表面典型的低倍率 FE-SEM 图。如图 19.20 所示，复合材料样本的断裂表面主要由基体凹痕和断裂的 CNT 所组成。这些观察结果与使用了 MWCNT 的文献研究报道一致[31]。从断裂表面可以观察到：在拉伸变形的复合焊料样本中，SWCNT 竖直排列在断裂表面上，这种整齐的排列可能是复合焊料强度增加的原因之一。也可以在 SiO_2 基

CNT 复合材料中观察到相似的效应[31]。

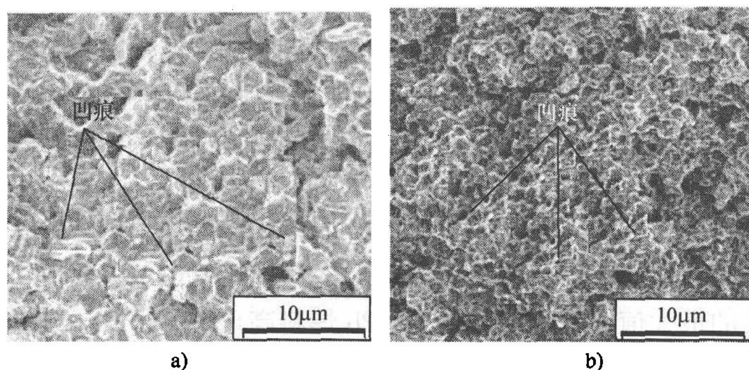


图 19.19　Sn-Ag-Cu 复合焊料样品断裂表面低倍率的 FE-SEM 图像
a) 0.01wt% 的 SWCNT　b) 1wt% 的 SWCNT

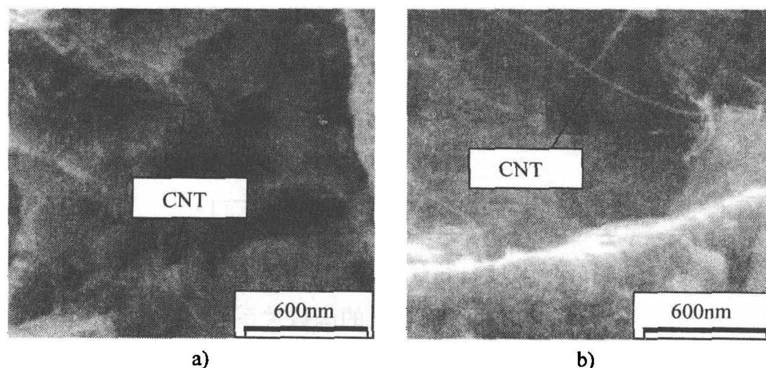


图 19.20　对 Sn-Ag-Cu 复合焊料样品断裂表面高倍率的 FE-SEM 图像
a) 0.01wt% SWCNT　b) 1wt% SWCNT

如图 19.20 所示，裂痕贯穿了保留在焊料基体中的 SWCNT。可以明显地得到，大部分裂痕是通过基体的失效而发生的，而并非 SWCNT 和焊料基体的界面脱离。有证据表明，Ag_3Sn 和无铅焊料基体之间的界面存在部分脱离，而 SWCNT 和焊料基体之间不存在界面脱离。

由于 SWCNT 具有很高的长宽比，在 SWCNT 的两端可以形成微腔，这也是微腔在基体内的一种形成途径。从图 19.3 所示可以很清晰地观察到，与 SWCNT 相比，Ag_3Sn 具有等轴晶粒的形状。随着变形量的增加，存在于基体中的微腔沿平行于拉伸载荷轴向的方向生长，并且变形转变为剧烈剪切变形区域中的局部变形。在该区域中，Ag_3Sn 晶粒能完全脱离束缚并形成孔洞。随后，这些剪切变形区域中的空隙在 SWCNT 两端的微腔中结合，由此引起焊料基体的失效。最后的失效通过 SWCNT 的裂痕发生。

19.3.11 铜基板的焊点强度

图 19.21 给出了在加有拉伸载荷的条件下，CNT 添加物对 Cu-焊料-Cu 接点抗拉强度的影响。当 CNT 掺入到焊料合金之后，焊点的抗拉强度得到增强。对 Sn-Ag-Cu 焊料而言，随着 SWCNT 含量的增加，接点抗拉强度单调地增加。在 SWCNT 的含量小于 1wt% 时，接点抗拉强度为 59.1MPa，这比原始 Sn-Ag-Cu 焊料的值高出 32%。对于 Sn-Pb 复合焊料而言，随 SWCNT 含量的增加，接点抗拉强度首先增加到一个最大值，然后再逐渐降低。在 SWCNT 含量为 0.3wt% 时，接点抗拉强度达到 50.8MPa 的最大值，这比原始的 Sn-Pb 焊料高出 37%。

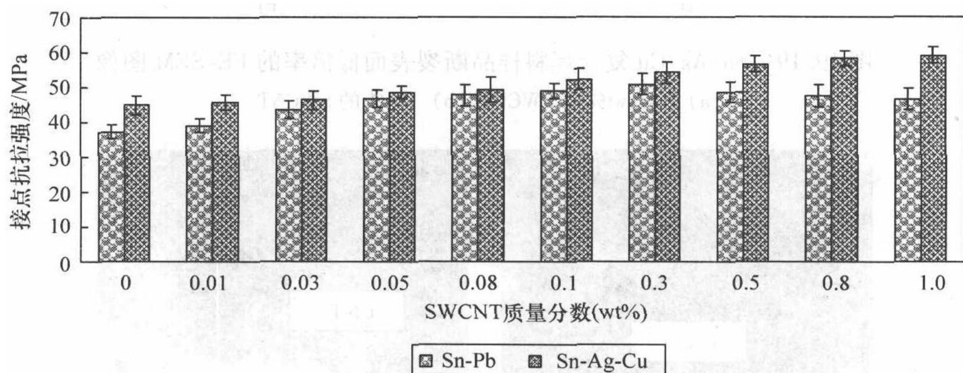


图 19.21 Sn-Pb 复合焊料和 An-Ag-Cu 复合焊料的接点抗拉强度与 SWCNT 含量的函数关系

19.3.12 蠕变-断裂分析

图 19.22 给出了 Sn-Pb 复合焊料和 An-Ag-Cu 复合焊料的蠕变-断裂寿命与 SWCNT 含量的函数关系。两种复合材料的蠕变-断裂寿命都随着 SWCNT 含量的增加而增加。对于 An-Ag-Cu 复合焊料而言，其蠕变-断裂寿命的增加是单调的。当 SWCNT 的含量达到 1wt% 时，蠕变-断裂寿命达到 14043min，是原始 An-Ag-Cu 焊料的 6 倍。然而，对 Sn-Pb 复合焊料而言，其蠕变-断裂寿命在开始阶段保持增加，并在 CNT 含量为 0.1wt% 时达到最大值，然后随着 SWCNT 含量的增加而减小。Sn-Pb 复合焊料的最大蠕变断裂寿命可达 3324min，这比原始的 Sn-Pb 焊料高出 8.29 倍。

19.4 结论

此处研究的目的是为微间距、晶元级的封装产品制造和表征新型 SWCNT 强化型复合焊料。通过烧结过程，可以制备 Sn-Pb 焊料、Sn-Ag-Cu 焊料和 SWCNT 的复合材料。对复合焊料显微结构的研究证实了 CNT 在焊料基体中所具有的统一且

均匀的分布状况。CNT 添加物也会使得晶粒细化。随着 CNT 含量增加，复合焊料的热膨胀系数逐渐减小。而随着 SWCNT 的含量的增加，复合焊料的熔点逐渐降低，但跌幅并不大，并可以较容易地与现有生产条件进行结合。我们也对铜基板上复合焊料的接触角和润湿性进行了研究。在被测试的焊料中，Sn-Pb +0.08wt% SWCNT 和 Sn-Ag-Cu +0.1wt% SWCNT 具有最小的接触角和最高的铺展面积，这表现出其所具有的优良润湿性。由于 CNT 在焊料基体中具有均匀的分布，随着 CNT 添加数量的增加，两种复合焊料的显微硬度值随之提高，并且如模量、屈服强度和极限抗拉强度等力学性能也得到改善。研究发现，随着 SWCNT 含量的增加，Sn-Ag-Cu 焊料的力学性能单调增加；而对于 Sn-Pb 焊料来说，其力学性能先增加到一个最大值，然后再逐渐减小。复合焊料样本的断口显微图揭示了复合焊料的塑性断裂方式，该方式由凹痕来进行表征。同时也可以看出，CNT 的添加明显地延长了 Sn-Pb 复合焊料和 Sn-Ag-Cu 复合焊料的蠕变-断裂寿命。

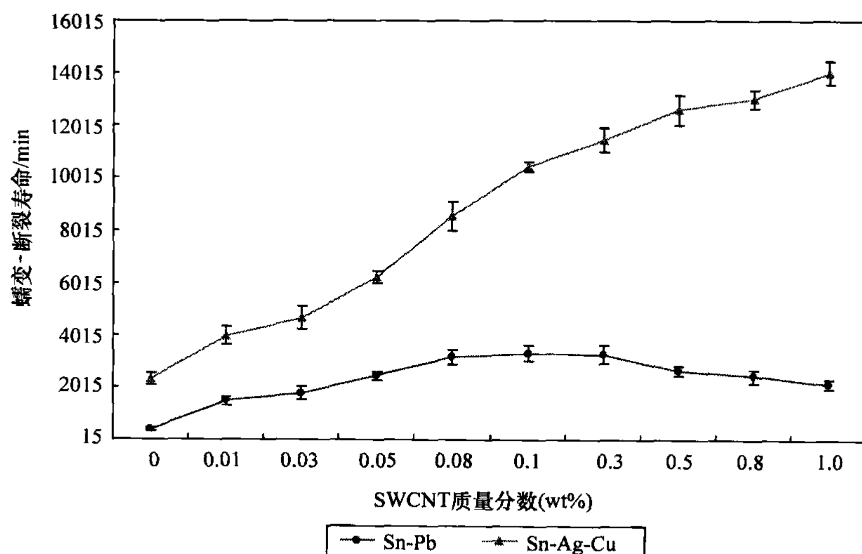


图 19.22 Sn-Pb 和 An-Ag-Cu 复合焊料的蠕变-断裂寿命关于 SWCNT 含量的函数

参考文献

1. International Technology Roadmap for Semiconductors – Assembly and Packaging, 2003, http://public.itrs.net/Files/2003 ITRS/Home 2003.html.
2. Tummala R.R., Fundamentals of Microsystems Packaging, New York: McGraw Hill, 2001.
3. Yeth C.C., Choi W.J., Tu K.N., Appl. Phys. Lett. 2002; 80:580.
4. Lau J.H., Flip Chip Technologies, New York: McGraw Hill, 1997.
5. Stam F.A., Davitt E., Microelectron. Reliab. 2001; 41:1815.
6. Mavoori H., Jin S., J. Electron. Mater. 1998; 27:1216.
7. Reno R.C., Panunto M.J., J. Electron. Mater. 1997; 26:11.
8. Chen K.-I., Lin K.-L., J. Electron. Mater. 2002; 31:861.

9. Nai S.M.L., Wei J., Gupta M., Mater. Sci. Eng. 2006; A423(1–2):166.
10. Ijama S., Nature 1991; 354:56.
11. Lu J.P., Phys. Rev. Lett. 1997; 79:1297.
12. Saether E., Frankland S.J., Pipes R.B., Compos. Sci. Technol. 2003; 63:1543.
13. Despres J.F., Daguerre E., Lafdi K., Carbon 1995; 33:87.
14. Iijima S., Brabec Ch., Maiti A., Bernholc J., J. Phys. Chem. 1996; 104:2089.
15. Dai H., Wong E.W., Lieber C.M., Science 1996; 272:523.
16. Ebbesen T.W., Lezec H.J., Hiura H., Benett J.W., Ghaemi H.F., Thio T., Nature 1996; 382:54.
17. Yakobson B.I., Brabec C.J., Bernholc J., Phys. Rev. Lett. 1996; 76:2511.
18. Salvetat-Delmotte J., Rubio A., Carbon 2002; 40:1729.
19. Zhong R., Cong H., Hou P., Carbon 2003; 41:848.
20. Dong S., Zhang X., Trans. Nonferrous Meter. Soc. China 1999; 9:457.
21. George R., Kashyap K.T., Rahul R., Yamdagni S., Scripta Mater. 2005; 53:1159.
22. Peigney E., Laurent Ch., Flahaut A., Rousset A., Ceram. Int. 2000; 26:677.
23. Xu C.L., Wei B.Q., Ma R.Z., Liang J., Ma X.K., Wu D.H., Carbon 1999; 37:855.
24. Couchman P.R., Ryan C.K., Philos. Mag. *A* 1978; 37:327.
25. Upadhya K., Proceedings of Symposium Sponsored by the Structural Materials Division of TMS Annual Meeting, Denver, CO, February 1993, p. 22.
26. Wu W.F., Lin Y.Y., Young H.T., Proceedings of Seventh Electronics Packaging Technology and Conference (EPTC2005), Singapore, 2005, p. 625.
27. NIST solder database, http://www.boulder.nist.gov/div853/lead%20free/solders.html.
28. Kuo M.C., Tsai C.M., Huang J.C., Chen M., Mater Chem Phys 2005; 90:185.
29. Lindemann F.A., Z. Phys. 1910; 11:609.
30. Couchman P.R., Ryan C.K., Philos. Mag. *A* 1978; 37:327.
31. Ziman J.M., Principles of the Theory of Solids, London: Cambridge University Press, 1972.
32. Sandler J.K.W., Kirk J.E., Kinloch I.A., Shaffer M.S.P., WIndle A.H., Polymer 2003; 16(3):248.
33. Potschke P., Abdel-Goad M., Alig I., Dudkin S., Lellinger D., Polymer 2004; 45:8863.
34. Loomans M.E., Vaynman S., Ghosh G., Fine M.E., J. Electron. Mater. 1994; 23:741.
35. Werner E., A Guide to Lead-Free Solders Physical Metallurgy and Reliability, London: Springer, 2006.
36. R.S. Ruoff, D.C. Lorents, Carbon 1995; 33(7): 925–930
37. Zhigang Chen, Yaowu S, Xia Z, Yan Y, Journal of Electronic Materials 2003;32:235.
38. Lloyd DJ, Int Mater Rev 1994;39:1–23.
39. Lloyd DJ. Processing of Particle-Reinforced Metal Matrix Composites. In: Mallick PK, editor. Composite Engineering Handbook New York NY; Marcel Dekker: 1997, 631–670.
40. Lloyd DJ, Lagace HP, McLeod AD. Interfacial Phenomena in Metal Matrix Compositics. Proceedings of ICCI-III.: Cleveland, Ohio: USA; Elsevier; 1990:359–376
41. J. Ning, J. Zhang, Y. Pan, J. Guo, Mater. Sci. Eng. A 2003; 357:392.
42. Cadek M, Coleman JN, Barron V, Hedicke K, Blau WJ, Appl Phys Lett 2002; 81(27): 5123–5.

第 20 章　电子封装中的纳米线

Stefan Fielder, Michael Zwanzig, Ralf Schmidt, Wolfgang Scheel

20.1　简介

随着传统微电子器件尺寸不断缩小，进一步减小导线尺寸的需求变得愈发明显。然而，对金属导体性质的研究表明，CNT 的特定结构和电流承载能力[1]将实际导线的最小直径尺寸限制在 3nm 左右（见本书第 15 章）。而人们正在研究直径在 3nm 以下的纳米电气连接，它是由单金属原子排列而成的，即量子线。量子线可通过机械打断的方法[2]、结合机械打断与刻蚀和沉积技术的方法[3]或其他技术来实现。尽管我们对量子线性质的认识还仅停留在理论层面上[4]，有一点却是毫无疑问的，即量子线是即将到来的分子电子学中封装问题值得考虑的解决方案[5]。本章将集中讨论直径从 10nm 至亚微米之间的金属导线和金属棒，人们已经认识到了它们在微电子封装中的应用潜力。所以，金属线和金属棒的产生、表征、处理等技术及它们与磁场的相互作用，将在纳米时代的封装应用中起重要作用。由于可用信息十分丰富，本章将着重回顾和讨论研究的总体趋势和起点，以便于更深入的研究。需要注意的是，虽然引用的参考文献很具代表性，但它们并不完整，因为许多研究还正在进行当中。这些研究旨在通过不同材料来生成新型线状纳米几何构型，并对其特性进行刻画。

纳米线在封装中的具体应用主要是互连生成、传感器、光电子学等领域。根据对导线的一般理解，很容易把纳米线想象成圆柱状的导线束：直径小于 100nm，理想上无限长，至少是很长的。那是由于普通导线是通过对金属棒进行拔丝操作而获得的，但纳米线不能通过拔丝的方法制造，也不一定由单一金属或材料组成。当然，通过扫描隧道显微镜的悬臂针尖启动链式聚合反应，能够以拔丝形式生成电子线路中的导电聚合物纳米线[6]。

尽管，有的参考文献会经常把棒状胶质结构称作纳米线，但其实它们更应该被称为纳米棒或是针状纳米晶体。如果它们由金属组成，正规的文献都会把这类结构称作纳米线。然而，我们将注意力都集中在金属线和金属线状结构上，无论它们是作为支柱固定在固体基板上，还是呈刷状，抑或是呈菌苔状结构，我们都把它们称作纳米线。超分子线状几何构型，比如原肌球蛋白纤维，在本章中称作分子纳米线，其长度和直径可通过调整 Na^+ 或是 Mg^{2+} 的浓度来控制[7]。脱氧核糖核酸

(Deoxyribonucleic Aid, DNA) 也能形成分子纳米线[8]，它们能被用作模板来产生真正的金属纳米线（见后文)。尤其不同于传统电子工程，本章把呈线状几何结构的电荷转移复合材料也称作纳米线。这样的超分子纳米线，如通过离子自组装生成的卟啉（porphyrin）纳米线，很有可能应用在微电子装置中。这是因为它们具有其光催化作用[9]，并因光催化作用而具有的可转换性。然而，这些纳米线已超出现有的研究领域。

如果分子纳米线主要是较短的结构，其长度很少达到微米尺度，而 CNT 的长度甚至可以达到毫米尺度，所以 CNT 同样适用于微电子封装。CNT 已经用于逻辑电路晶体管器件、场发射结构和贯通孔[10-15]等结构之中。

纳米线和纳米管可用硅、GaN 等半导体材料制造。由于这些材料与微电子器件的制造材料相近，纳米线和纳米管在未来复杂的微电子应用中将显得更为重要[16,17]。近来，人们研究了纳米线和纳米管的合成技术，把它们整合到传统的平面技术（例如通过超晶格纳米线造型转化)[18]，以及这种整合的应用前景[19-22]。

除这些材料之外，其他纳米线都是由各种氧化物及多元素氧化物成，如 ZnO。当这类纳米线吸收分析物时，其电导率会发生变化，而且这种变化能够准确地测量，因此这种纳米线对传感器等应用更为重要[23]。

本章也包含了作者在菌苔状金亚微米线的制备、表征和应用等领域的研究成果，以分享纳米封装研究的激动。它可用于连接通常毫无关联的技术领域，如低温连接、电子器件与生物细胞的接口技术。

20.2 纳米线和封装研究

在过去的数十年中，当代微电子应用中的可靠性问题已经显著地拓宽了封装领域的研究范围。为了保证现代微电子技术的持续发展，封装领域的研究范围已经覆盖了光电子学、光波导和光纤合成、（生物）微流体技术、连接技术、热管理技术、导线键合技术、晶圆键合技术、倒装芯片键合技术，焊接和封装技术、箔电池和能量捕获技术、固体的数学建模技术和模拟技术等领域。这些领域在此文回顾的许多出版文献和年度报告中已经提及。

金属纳米线对几乎每个领域的封装[24]都有重要意义，因为与中尺度材料和体材料相比，它有很多独特的性质。人们已经设想把金属纳米线作为接口，来实现未来的微电子应用向 3D 纳米结构一体化的发展[25]。对于金属纳米线及其相关的制造、表征、应用前景等，目前已有深入的文献综述[26-35]。按照索引量对近期各国研究活动进行的评估和排名表明，直到 2005 年，美国在微电子封装领域都处于领先地位[36]。下面列出致力于微电子封装的主要国际研究机构（按国家和地区的英文首字母的顺序)：

联合大学微电子中心 (Inter-University Micro Electronics Centre, IMEC)	比利时
芬兰 VTT 技术研究中心/芬兰奥卢(Oulu)大学 电子材料、封装、可靠性技术研究中心	芬兰
电子信息技术研究室(Laboratoire d'Electronique de Technologie de l'Information, LETI)	法国
弗劳恩霍夫(Fraunhofer)可靠性和微集成学院 (Institute Reliability and Microintergration, IZM)	德国
中央电子工程研究院(Central Electronics Engineering Research Institute, CEERI)	印度
廷德尔(Tyndall)国家研究院	爱尔兰
韩国高等科学技术学院/电子封装材料中心(Center for Electronic Packaging Materials, CEPM)和三星 先进科技研究院(Samsung Advanced Institute of Technology, SAIT)	韩国
埃因霍温(Eindhoven)飞利浦研究实验室	荷兰
微电子研究院(Instityte of Microelectronics, IME)	新加坡
工业技术研究院(Industrial Technology Research Institute, ITRI)	中国台湾
佐治亚理工学院封装研究中心	美国

20.3 纳米线：制造

尽管制造纳米线有无数的规范和方法，但下文仅就典型的方法进行区分和重点讨论。其中，通过可再生方法获得相同直径的金属纳米线这一技术的历史可以追溯到 1970 年。当时，泊松阐述了金属在云母轨道内沉积的现象，这些轨道是由高能带电颗粒刻蚀而成的，并提出也能够采用这种方法在轨道刻蚀聚合物中制造纳米

线[37]。其实，在更早的时候，人们就预见了这种轨道技术的重要性[38]。人们已经独立地设计出了纳米级微电子中快速离子的许多应用[39]。人们提出，采用弯曲基板中的单面刻蚀孔来提高铜的粘附力[40]。对于直径大于几十纳米的导线，到目前为止，外模板法仍旧是其最重要的生产方法[41]。外模板的功能取决于具体的应用。例如对于偶极子储存装置[42]，外模板能用作复合材料形成过程中填入金属后的支架。但是，外模板也能完全溶解，这提供了一种形式消失的方法，采用这种方法能形成悬浮的单导线或者更复杂的金属纳米结构。外模板法也适合于制造导电聚合物组成的导线[43,44]。最重要（最硬）的外模板是阳极氧化铝（Anodic Aluminum Oxide，AAO）和径迹刻蚀（聚合，Polymer）膜（Track-Etched Membrane，TEM）。

AAO[45]提供了坚实骨架上的电化学可调纳米孔，因此在单导线和导线阵列的制造中广泛应用[46-49]。这种制造方法甚至可以用于大规模地制造单导线和导线阵列[50]。通过此方法，能制造高纵横比导线的分散体[51]、绝缘基体中的各向异性导电层和可磁极化的材料磁极材料。

除了使用标准的水溶液金属化浴（aqueous metallization baths），阳极氧化铝特别适合于惰性质子介质的电镀。这是因为在有机溶剂中，阳极氧化铝具有高稳定性[52]。同时这也提供了一种新方法，通过电化学沉淀来制备由弱氧化还原性（低于氢）金属（如 Al 和 Ti）组成的纳米线。由于其高度的稳定性，AAO 也被用于通过高压填充融化金属的方法制造纳米线，详情见参考文献［35］。

（1）径迹刻蚀（聚合）膜（TEM）

它是另一种实用的重要外模板。聚对苯二甲酸二醇酯（polyethylene terephthalate）和聚碳酸酯（polycarbonate）[54,55]，甚至聚酰亚胺（polyimide）[56]都是典型的可再生刻蚀剂[57]。按照标准的刻蚀规定，能生成等直径的和单分散性的形状分布[58]。对于阳极氧化铝，这些材料中孔的直径可达到 0.002 ~ 1μm；而对于径迹刻蚀聚合膜，则直径可达到 0.010 ~ 20μm。在 TEM 中[61]，根据对孔直径的要求，随机分布孔的密度可，从单个孔[59,60]到 $109/cm^2$。通过基于渗漏的电化学孔刻蚀工艺对铝进行刻蚀，能获得孔密度达到 $1011/cm^2$ 的多孔阳极氧化铝模板（如市场上的无机氧化铝膜过滤器 ANOPORE™和 ANODISK™）。TEM 中孔的分布遵循泊松统计分布标准[62,63]，而多孔阳极氧化铝中孔总是很紧密地分布。它们甚至可以在很小的区域内呈八边形的分布。如果与压刻技术相结合[64]，多孔阳极氧化铝的孔甚至可以分布在整个薄片上[65]。单孔之间的距离（即相邻线周围绝缘材料的尺寸）可以达到多孔阳极氧化铝的孔直径大小。这些孔用于生产导线。在无特殊措施（如掩膜或遮光器）的情况下，TEM 中单个孔间的孔距，将总是随所用高能颗粒的内在统计学特性而改变的。因此，通过 TEM 生成的金属线系统中金属线的间距，和我们介绍过的菌苔状纳米线的间距一样[66]，总是在变化。对于市场上的 TEM（如 Nucleopore™、SPI-pore™、Cyclopore™等产品），在径迹刻蚀金属箔上，孔密度为 $106/cm^2$，孔与孔之间的距离在 0 ~ 2μm。

超分子聚合物与外模板有同样作用：在光化学水溶液中的自组装杯（calix）[4]对苯二酚，可以形成棋盘状排列的窄长方形孔。这样的孔在类似光化学的工艺中能用作银离子还原模板。人们已经制备了一种稳定的纳米线阵列，这种阵列由 0.4nm 的纳米线构成，且纳米线的长度能达到微米级尺度[67]。

作为一种替代方法，分子内模板[68]能用于金属线的制造[77]。分子内模板的特征是内部分子骨架（特别是蛋白质、脂类和 DNA），它与调色方法[69-76]或生物颗粒（例如烟草马赛克病毒）配合使用能用于金属线的制备[77]。这种纳米生物技术与微电子技术结合后，会形成额外的优势：能够对无机（导电）结构进行局部操作，而对金导线的局部操作已经实现；操作的动力来自高度个性化的生物化学分子机器（如肌动蛋白-肌球蛋白的相互作用）和分子燃料[78]。（生物）聚合物内模板的金属化为微米尺度下导线和导线网络的复杂 3D 布置创造了优势，因为（生物）聚合物内模板具有内在的自组装特性和具体指导的标记作用（寻址作用）。在人造基板上由活细胞自然地生成的，或者通过操纵脂质体（liposome）而人工制造的[81-83]复杂纳米管网路[79,80]，能通过轻微金属化的方法转化成硬质线电路。已经证明 DNA[69]和脂质小管[84,85]适合这种方法。在高温下，通过扩散方法纳米线可以在晶粒边界处沿外延生长[86]。而类似的须晶生长则一个恶名昭著的失效机制，它会引发微电子器件的可靠性问题，因此在这里有必要提一下。

（2）胶体化学方法

它能从盐溶液中有效地生成均匀的一维纳米材料，人们通常会对这种方法进行调整，以便生长出纳米尺度和低纵横比的纳米材料。然而，人们已经通过化学还原方法生成了长数微米、直径仅为 15nm 的金线[87]。把种子纳米颗粒粘附在固体基板上[88]，这种种子调节的晶体生长方法已经被用于制备金棒。利用棒状的胶束模板，如阳离子洗涤剂 CTAB，能够制备悬浮的柱状金纳米线[89]。通过一个使用不同生长控制调节剂的改进型多元醇工艺[90]，能生成较长的银线，而且这种生长方法中，银线的直径（20～500nm）可控制。一个类似的分子模板生成方法，即软外模板法，则利用了块状共聚物溶液中短暂排列的超分子系宗[91]。关于通过块状共聚物产生纳米结构的工艺方法的文献综述，见参考文献［92］。

经典的光刻法及随后发展的紫外光刻法[93,94]、胶体遮蔽法、纳米球光刻法[95]和最为成熟的纳米压印（冷）光刻等技术，已经被用来直接在平面基板上生长金属纳米线。通常，生长的纳米线和纳米线栅栏阵列都与基板平面平行。因此，它们能被用作亚波长金属微型光栅，或者依靠它们附近的导引介质而直接用作等离子体波导和光子晶体[97,98]。在自上而下的方法中，光刻法在抗蚀层内产生的沟道能被填充，从而在平面基板上形成延伸导线[99]。另一种无掩膜的基于基板阶梯的替代途径是通过沉积方法制造导线，被称为阶边光刻[100]。这个原理已经被用于制造钼纳米线（直径在 0.015～1μm，长度可达 500μm）。纳米线复合材料的形成过程：首先通过电沉积制备氧化钼导线，然后把导线放人氢气中进行再形成处理，随后在

聚苯乙烯层中对其进行剥离处理[101]。通过类似的方法制备了钯线，钯线被嵌入对氢气敏感的氰基丙烯酸酯（cyanoacrylate）薄膜中[102]。与此相近，金属线能沿材料的缝隙生长[103]。在无掩膜的纳米线生产技术中，应提及直接写入技术，它利用了直接的原子沉积技术[104]或电子束感应化学气相沉积技术[105]，或者是间接的通过 Dip-Pen 刻蚀技术，而使含有小分子的金属基板重新结构化[106]。通过应用扫描原子力显微镜悬臂技术，人们已经利用在聚合基板上沉积的纳米颗粒装配形成了铜纳米线，之后也可根据需要对铜纳米线进行自由裁剪[107]。目前，人们正在深入研究直接写入技术。为了克服串联缺陷，有人提出使用电子束阵列[108]和悬臂阵列[109]来制备纳米线。近场激光的纳米制造已经成功应用在 80nm 的尺度范围内[110]。人们通过结合干涉和电子束光刻法[111]制造出了聚合体中的二维光学晶体结构。同时，对于通过纳米刻入技术制造金属线，类似的结构也正变得更有吸引力。

其他金属线生成技术有通过介电泳技术装配悬浮金属颗粒[112,113]等。等离子体增强生长技术，如通过气态-液态-固态生长或者气态-固态转变的技术，尚不能用于制造纳米线。但是如果它能应用在低温工艺条件下，则对封装技术就会越来越重要。人们已经通过化学气象沉积工艺制备了局限在 MWCNT 内部的、直径为 40nm 的单晶镍纳米线，其长度达到几十微米[114]。

20.4 金属纳米线：材料

几乎所有电化学上可还原的阳离子都能像线一样沉积在不同外模板的孔中。

对于电解质水溶液[115]和不含水的离子液体[116]中金属在纳米孔内的电镀沉积，人们已经进行了彻底的研究。这种电镀沉积扩展了纳米导线可用材料的范围。因此，除了适合用于大量生产纳米级金属棒和金属线的胶体化学方法[117]之外，外模板方法也能用于制备单导线接触件[118]或者特殊的聚合物复合材料，而完成制备则需要几克的单分散性金属线[119]。

嵌入在绝缘基体（如多孔阳极氧化铝）中的可磁化导线[120]的周期性阵列可以用作信息存储设备，它通过垂直数据记录来存储信息。铁磁性的镍和钴纳米线阵列[121,122]等周期性阵列的典型特征是高度剩磁和矫顽（磁）力。与此类似，人们提出把电子束表面柱状阵列用作高密度的数据存储设备[123]，相比周期性阵列，这种柱状阵列的制备过程会消耗更多时间，因此也更加昂贵。根据其磁阻巨大这一性质，人们已经在考虑把磁性多堆叠复合层用作高密度存储元件[124]。磁性聚合物是聚合物复合材料的另一个应用，如 Ni 导线的应用[125]。定向线在聚合物薄膜中的集成，能用于制造芯片互连[126]所需的各向异性导电性插入式机构[126]。

20.5 分段金属纳米线

通过外模板，能够制备代表多层纳米线的堆栈结构。功能复合层的普通生产方

式是不同金属或晶体结构的顺序镀层，这种方法也能很好地用于制备外模板导线。分段纳米线的光谱性质，取决于偏振光相对于纳米线轴的方向[127,128]。方向不同时，光谱性质也不同。因此，它们可作嵌入标记识别（条形码）或标记，并且不会影响片上实验室（lab-on-chip）中生物分子的荧光探测[129,130]。由于同一批次中大量生产的每根单线都拥有稳定的材料组成，焊膏合金的预制过程似乎变得简单了，而其他情况下这是非常困难。通常情况下，焊膏合金的各成分容易相互分离，而采用纳米线制作焊膏合金，就能防止这种现象。湿化学、无电镀的镀层方法能形成复合层导线，而不是堆栈导线[131]，因此这种方法具有同样的应用潜力。采用模板技术和刻蚀技术相结合的方法，分离的线能用线上光刻法[132]制造出来。由于其刻蚀沟道具有能用不同的绝缘介质选择性填入的特性，而具有在等离子体中的应用潜力。纳米线的催化活动、作为催化剂的用途及其在微米反应中的稳定性已经显示出来[134]。

20.6　金属纳米线：结构和形态

在自有溶液中，按各向异性结晶方法生长的纳米线总是单晶的，且拥有光滑的晶体表面。与此相反，对于通过硬模板内部孔铸造生成的纳米线，其结构自然会反映硬模板内部孔的结构和布置。这种结构和布置，对于通过形式消失法制备的纳米线，如纳米菌苔，即平面基板上的纳米线（见图 20.1），是非常典型的。

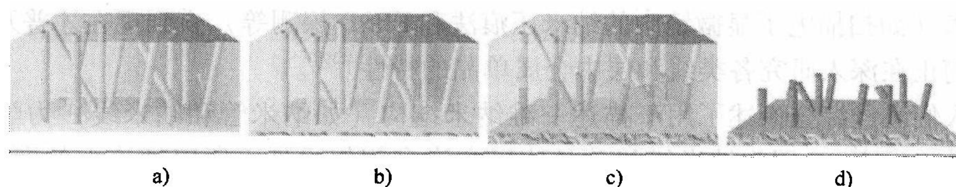


图 20.1　径迹刻蚀聚合物模板上的金属纳米菌苔

a）Isoporous 膜　b）溅射涂层　c）电镀　d）溶出

对于通过工业用的镀液进行金属电镀而生产的纳米线，其颗粒尺寸不同，其具体尺寸取决于镀液的组成、温度、密度和状况。两种极端情况分别是：在光滑的不定型孔内，填入工业用的铂镀液；在粗糙的颗粒孔内，填入工业用的金镀液（见图 20.2）。通过这两种方法获得的纳米线，显示了其尺寸可存在巨大差异。显然，根据模板孔直径的尺寸大小，可以找到直径为单晶大小的线状晶针的生长条件。通过爬镀技术，可以得到更大单晶。在讨论更粗的纳米线之前，有关章节已经描述了这种情况[135,136]。

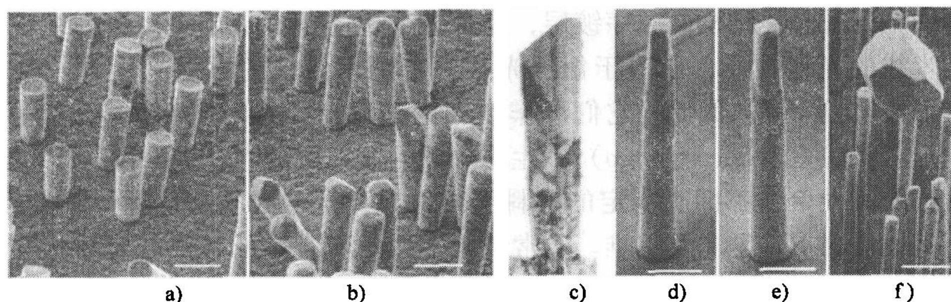


图 20.2 径迹刻蚀聚合物中金属线的结晶度

a）细晶（Pt） b）不同尺寸的堆砌颗粒（Au） c）图 b 中的一根典型金线的 FIB 剖分

d、e）孔内生长的单晶（Au） f）爬镀单晶 Au 生长

注：标尺比例，图 a～e 为 1μm；图 f 为 2μm。

20.7 金属纳米线：力学特性

因为其间距为单晶的大小，上文提到的孪晶（twinning）很好地阐释了整体纳米线力学性能的变化。电子的平均自由程能对纳米线的电导性质产生关键性的影响，因此也会影响晶体缺陷[137]。

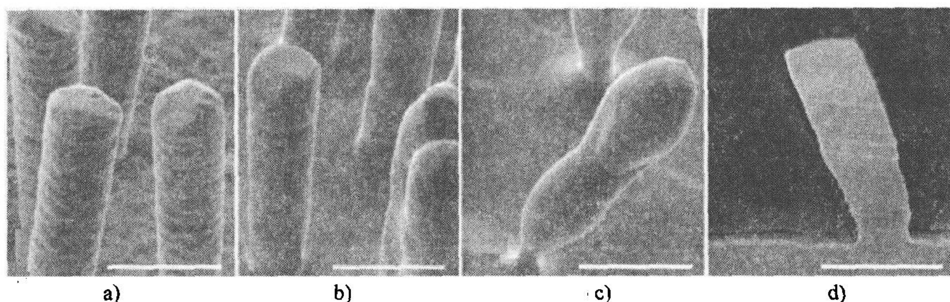
以直径为 30～300nm 的单晶 Cu、Au 和 Ag 纳米线为背景，讨论了晶体的生长方向对镀层阶段孪晶形成的影响[138]。在这些例子中，在退火过程中镀液添加剂会在颗粒边界处起分离作用，并促使晶体的平移。因为进行研究所必需的高分辨率分析技术（如扫描电子显微镜中的纳米压痕法和 EBSD 探测等）直到现在才普及，所以人们正在深入研究各类线和层中金属单晶的特性[139]。

人们已经综合论述了用于描述一维纳米结构（如纳米管和纳米线）力学性质的各种技术[140]。因为纳米线与单晶体层有许多相似之处，所以理论上的考虑[141]也是相近的。深入理解纳米线与单晶体层，对于将来研究未来封装[142-144]微纳米的可靠性问题是十分必要的。研究平面单颗粒层[145]和金纳米线[146]的理论方法应该相同。2004 年 Uchic 等人提出，必须进行更多的研究，以便分开样本大小对样本材料特性的关键性影响，把更多的研究重点放在分离样本容量对于研究材料性质[147-149]的影响上。如上文所述，纳米线的制备条件对晶粒结构和结晶度有很大的影响。因此，高压注射铸造而成的纳米线是单晶的[150]。

20.8 金属纳米线与温度

目前为止，尚未观测到纳米线熔点下降的现象[151]。然而，研究纳米线时，必须考虑瑞利（Rayleigh）不稳定性，即空间上受限制的纳米线断裂而形成松散的链

状结构[152]（至少对多金属纳米线而言，这会导致金属间扩散效应显著增强）。同样，对于同质纳米线，加热能引起典型的再结晶重排。在多晶体纳米线的尖端处，可以观察到晶粒的急剧生长（见图20.3）；同时，也能观测到晶体平面的滑移，即在无额外机械载荷的作用下形成孪晶。人们认为，类似的晶体平面滑移是纳米线样品的制备过程[136]中的机械压力所致。令人惊奇的是，在更小的纳米线上观测到了晶体平面滑移现象[153]。



a) b) c) d)

图20.3 典型菌苔结构（Au）中单根纳米线的再结晶过程

a）模板移除后（65℃）的纳米线，纳米线直径即模板孔径 b）经过400℃高温处理的纳米线试样 c）600℃处理后，纳米线试样的再结晶过程，更小的基本晶粒生成更大的晶体 d）482℃下再结晶过程中形成的孪晶

注：所有重结晶孵化步骤的持续时间均为10min，标尺比例为1μm。

20.9 电学性质

尖锐的导线尖端在电化学探针显微镜中和高分辨率扫描隧道显微镜中是常见的。把纳米线用作微小电极（电极阵列）的尖端结构对电荷注入的好处是显而易见的。CNT的定向阵列能用于场发射装置。人们也提出把金属纳米线用于场发射装置[154-158]。除了尖端的几何特性外，在电极尖端使用纳米线，还能提高电极的表面质量，人们对此已经进行了充分的研究[159]。

与CNT相比，金属纳米线的电流承载能力较小。按照尺寸从大到小排列，对于直径在5μm以上（通常是12.5～17.5μm）的纳米线，使之与其他材料结合（楔状或球状）仍然是具有挑战性的（见本书23章）。然而，更小的刷状金属微线束具有可靠的电流承载能力，能穿过馈电通孔而用作电路板级互连结构。很早以前人们就通过把铜沉淀在刻蚀轨道上[160]这一方法证明了这点。

通过德国达姆施塔特（Darmstadt）的重离子研究中心（GSI）建立的单孔刻蚀和电镀方法[161]，能够准确测量单根纳米线的导电能力。与实验数据符合的理论模型也已经建立，如铋纳米线的模型[162]。纳米压痕触点已经应用通过电化学填充和抛光的AAO模板中，也应用在单根导线的系统测量中。这该测量中，通过抛光，

单根导线长度已经减少到 100nm 以下[163]。通过这种测量技术，电流密度高达 109A/cm^2 的大量电荷，都能被注入到单根 Co/Cu 纳米线上，用以仔细研究磁传输特性。其他的测量技术通常会有接触电阻的问题。大多数的纳米导电性测量都是在随机排列的纳米线上进行的。先把纳米线放置在基板上，再通过沉积连接器而实现电气互连[164]；或者把纳米线放置在平面电极阵列上，再通过基于光刻法的金属层来实现纳米线与电极之间的电气连接。聚焦离子束沉积方法也可用于这个目的，如在对沿 <111> 方向的长 200nm 的纳米线进行的测量中[165]。比较不同研究者获得的铂纳米线在室温下的电阻率[166]，可发现这些电阻率差别很大，电阻率变动范围在 61 ~ 5000$\mu\Omega \cdot$cm。所以，测量程序的标准化是十分必要的。最近，人们设计出了含有固定触点的测量台。且已证明，通过预先形成的电阻槽，这种测量台能够提高测量的可靠性和测量效率。人们已经能够把长度在 60nm 以上的纳米线安排在合适的位置[167]。之前，人们提出了一项纳米线操纵技术，用于通过独立移动的尖端来实现四点测量[168]。已得到的数据对于理解和设计将来的装置都是不利的，而且，根据半导体材料依赖分析物的特性[23,24]，这些数据对传感器的开发具有现实的重要性。整齐金纳米线导电能力的变化已经被用于水银离子的探测[169]。众所周知，对单根纳米线的系统研究，特别是对单晶纳米线，即沿不同晶轴分布的晶粒，目前还是空缺的。然而，对纳米电子领域（见本书第 2 ~ 4 章）中下一代传感器的可靠性问题而言，这些研究应该是十分重要的。

20.10 纳米线操控技术

把纳米线用作复合材料的外加剂时（如把它用于管理聚合物的静电性能、磁性能或者导电性时），当然不必对纳米线进行单独操纵。然而，如果必须逐个放置纳米线以保证其预见的功能，那么适当的非接触的操纵技术则是必需的。对于金属纳米线等敏感物体，其非接触的操纵技术需要结合不同的物理原理，以保证其能直接传输、定向和固定纳米线。

在更早的时候，人们已经成功地开发了相似的方法，来对单个细胞进行操纵和测量[170,171]。用非接触方法操纵精细的单独元件时，涉及的主要物理原理是磁泳、电泳、介电电泳、毛细作用力、与聚光（激光镊子）的相互作用及液动蒸气。关于这方面的内容，可参见参考文献 [172]。

流体通道结构内部的介电电泳场罩特别适合对不同的微米、纳米物体进行分类和排列[173]，这已经在生物体的活细胞上得到了很好的证明。关于这方面的内容，可参见参考文献 [174]。

正介电电泳已用于在电极间隔间装配直径在 70 ~ 350nm 之间的金线[175-177]。

磁场已经应用于排列和组装大量的平行镍纳米线，如果运气好，磁场还能排列和组装单根纳米线[178]。把磁场方法与独立溶液的结构化方法相结合，如通过液

晶[179]，能够改善大量颗粒的对齐和排序，这对纳米线与外加电磁场的相互作用现象十分重要。

表面活化剂能用于建立纳米线的装配体[180]。通过硫醇盐能轻易地修改金的结构和形状等，所以覆盖有金的纳米线能用于自装配[181]。但是单凭放置操作还是不能提供操作纳米线的秘诀。

20.11　纳米线：键合与连接

纳米线似乎需要特殊的键合和连接技术从而实现可靠连接。然而令人惊讶的是，近乎传统的超声键合方法已经成功用于降低长 1μm 的 CNT 和金属电极间产生的接触电阻，数值达到 8～24kΩ[182]。然而，有一点是显然的，纳米线在电子封装中实现实际应用需要一些模式改变、新方法和新技术方案。但是金属纳米线已经达到了实际应用的程度：人们已经通过 30nm 镍纳米线制备了互连结构。镍纳米线通过 AAO 生成，并通过磁场作用被装配在相邻的连接板之间。在还原条件下，在对形成的连接进行退火处理后，连接的电阻值已经从 10MΩ 以上减少到大约 800Ω[183]。有人提出，垂直对齐的纳米线能应用在插焊胶衬片上[184]，而且不同的研究团队已经独立地实现了这一应用[185]。这里展示一项新技术，直接把纳米线装在倒装芯片的连接板上，这就不需要外力场来布置纳米线。这项技术已经成功地连接了金纳米菌苔模型结构[66]（见图 20.4）。

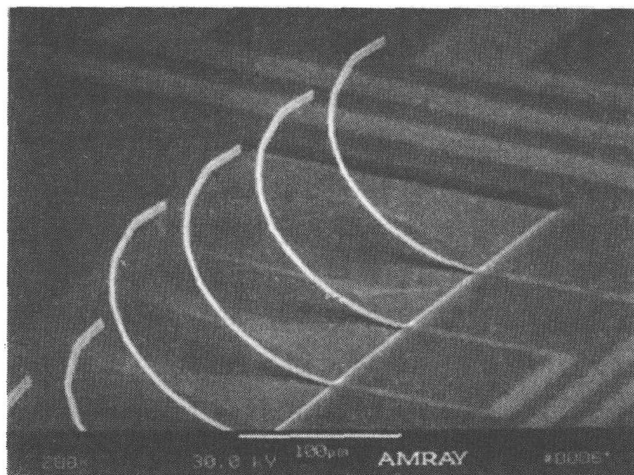


图 20.4　通过倒装芯片键合原理对于装饰有夹层金线的表面（全金）的 FIB 分解
（100MPa 样本的特写，在热处理之后的晶粒间扩散和接触形成）
注：在本图所示的压力和环境温度下键合，所有的比例尺为 1μm。

再结晶现象（见后文）的不利影响，对于单根线的连接十分关键。再结晶显然可以通过一定办法消除，而且如果与夹层的纳米线整体一起应用，再结晶甚至有

一定的应用价值。连接形成的基础奥斯特瓦尔德成熟（Ostwald Ripening），正如FIB/SEM 分解所表示的一样（见图 20.3 和图 20.4）。

因此，微电子中建立的固相扩散键合技术能作为上述连接形成技术的补充，甚至可以在没有高压环境的情况下应用。

然而，金属间的扩散和腐蚀是影响独立纳米线间互连结构的关键因素。对于100nm 独立金纳米线，人们比较了四种不同键合技术的实际可行性和有效性[186]，并发现键合技术还需要更加深入的研究。

关于线和线之间的键合，比如金线之间或者 Au-Ni-Au 线之间的键合，已经可以把这些线连接起来，且在回流条件下焊合。电阻测量（光刻法形成的接触）的结果显示，直径为 200nm 的线能形成焊合接点。且各个接点的电阻从回流之前的 106 ~ 300Ω 减少到大约 13Ω[187]。

如果纳米线模板能直接在需要装饰纳米线的表面生成，则之前关于操纵纳米线和把纳米线连接到电极的讨论就变得多余了。最近，有人提出了一项直接在晶圆基板上生成纳米孔 AAO 位点的技术。而且，铜纳米线已经在这些 AAO 板上生产出来。因此人们提出，这项技术可用于在倒装芯片键合中实现纳米线与连接盘间的电气连接[188,189]。毫无疑问，通过多金属纳米线实现的微互连结构对微间距的应用会大有作用。

20.12 纳米线与电磁场相互作用

因为纳米线长宽比非常大，对于尺寸小于外部场波长 1/4 的结构，能观察到其振荡频率的改变。上文已经提到，纳米线与光电磁场或者高频率电磁场的非线性相互作用，有助于产生有源或无源的光子结构[190]或者 HF 结构[191]，如在化学分析（使用表面增强拉曼散射（Surface-enhanced Raman Scattering，SERS））中把拉曼散射的敏感度提高几个数量级[192,193]。必须指出的是，这里可以采用纳米线来制造阻带过滤器或者天线结构[194-196]。因为在可见光和接近红外线的范围内纳米线以并行对的形式分布在基体中时，甚至当纳米线随机分布在基体中时，纳米线的磁导率和介电常数为负值，所以纳米线也能用于制备新型的一体化光学器件[197]。纳米线在红外线中的共振现象已经深刻地讨论过，而且人们已经采用 100nm 的铜和金纳米线进行了相关实验研究[198]。重要的天线状的等离子共振和表面效应则能应用于在光限制之中，也能用于消除天线周围的有效折射。关于纳米结构一般近场光学性质的内容，见参考文献［199］。

纳米棒色散的光学参数根据色散中定向的程度而改变。而外部电场能对其定向的程度产生较大的影响[200]。纳米棒色散中所观察的相移和选择性吸收产生的改变，能用于制备屏蔽材料以防止电磁干扰（EMI）。人们提出了导电 CNT 聚合复合材料[201]和柔性铜线聚合复合材料[202]。有人提出把 CNT 纳米线和纳米管天线阵列用于把纳米系统集成到微电子外围设备所需的输入输出信号多路解编和无线互连；

CNT 纳米线和纳米管天线阵列由长度不同的单线组成，且各根线因长度不同而振荡频率也不同。研究人员指出，这种方法能够解决从空间域到频域的互连挑战，因此消除了一个技术瓶颈[203]。

人们把单 Ni 纳米线（直径为 30nm 和 200nm）连接在 Ni 电极两端，并在 10 ~ 300K 的温度条件下测量了单 Ni 纳米线的磁阻[204]测量发现，其磁阻随单纳米线的大小而变化。测量还发现，随着单 Ni 纳米线直径的减小，其水平的和竖直方向的磁阻与薄层上获得的值有所不同。人们已经对层叠 Co/Cu 纳米线阵列的垂直巨磁阻（Giant Magnetic Resistance，GMR）进行了研究，相关实例见参考文献 [205]。其结果显示，纳米线阵列很有可能应用于制备新型的存储器件。

20.13　未来前景

纳米线系统通常被称为纳米电极系统，由于电极边缘处电磁场的不均匀性和超微电极上的球状扩散与平行扩散，人们已经评估了纳米线系统，以便把它用于分析化学[206]、湿化学及气体分析。

由于纳米地形学技术能触发细胞分化，甚至细胞的吞噬作用[207]，因而生物物理学和细胞生物学是纳米线装饰表面的很有潜力的应用领域。移动动物细胞产生的牵引力能通过微针进行测量[208]，并且如果使用纳米阵列来测量，可以达到更高的测量精度。

我们同生物学家合作，开始了研究金纳米菌苔上哺乳动物细胞的行为[209]，特别是金纳米菌苔对细胞与基板间粘附力的影响。因为老鼠的星形胶质原代细胞间距离非常小，可以观察到细胞与细胞间、细胞与基板间的接触[80]（见图 20.5）。考

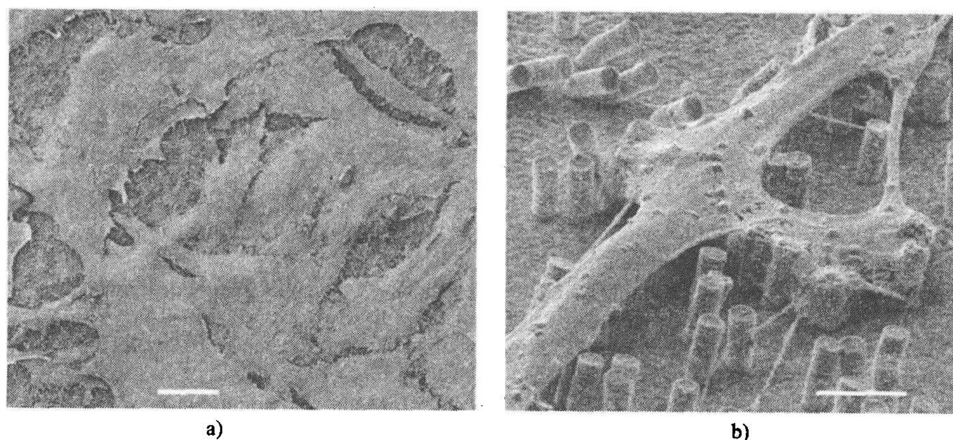


图 20.5　老鼠的星形胶质原代细胞（生长在菌落状铂纳米线上）（细胞培养和样本的制备由德国罗斯托克大学的 U. Gimsa 和 L. Jonas 完成）

a）细胞朝汇集方向扩散的典型 SEM 图（比例尺为 20μm）　b）细胞与基板间接触的特写（比例尺为 2μm）

虑到微电子系统与生物组织的界面变得越来越重要[210]，这些接触有利于开发神经非朊基的装置——另一个对微电子封装愈发重要的领域。

20.14 结论

对于已有的封装应用，如倒装芯片的键合、非均质地粘附箔、电磁保护等，纳米线是一种起补充作用且应用前景广阔的材料。此外，纳米线也为将来的应用开辟了新的前景。

单纳米线的性质由它所含有的晶粒甚至是单晶决定。因此，在实际的应用和设计中，人们必须考虑晶粒的取向和已有的晶粒边界等问题。

对于未来的基于纳米结构的零件，其可靠性将由单个金属晶粒的热力学特性所决定。因此，为了获得必要的数据，纳米线将是非常合适的研究对象。

对纳米线而言，对导电性、阻抗等典型电学性质和热机械性能的表征和测量，都需要可靠的电路连接和机械夹持技术。

对单根纳米线进行装配，即分类、操纵及放置，需要进行非接触式的无触点的搬运以避免其损害、污染和破坏。外部电磁场非常适合用来产生必要的作用力以达到这个目的。

因为纳米线的长宽比高，即纳米线与电磁场性质相互作用的各向异性，纳米线和纳米线阵列能应用于信号进程和存储等领域。

在规则排列的纳米线、刷状纳米线和菌落状纳米线中，纳米线的集体特性开辟了光子学、电磁屏蔽、传感、生物制药等领域的新应用。

总而言之，纳米线的集中研究能为低耗能键合技术、高密度连接技术、高密度数据存储、分子电子学、生物制药电子学和生命科学等铺平道路——这些都预示着微电子封装的光明前景！

参考文献

1. Collins PG, Hersam M, Arnold M, Martel R, Avouris P (2001) Current saturation and electrical breakdown in multiwalled carbon nanotubes. Phys Rev Lett 86:3128–3131
2. Muller CJ, van Ruitenbeek JM, de Jongh LJ (1992) Conductance and supercurrent discontinuities in atomic-scale metallic constrictions of variable width. Phys Rev Lett 69:140–143
3. Li CZ, Bogozi A, Huang W, Tao NJ (1999) Fabrication of stable metallic nanowires with quantized conductance. Nanotechnology 10:221–223
4. Landman U, Barnett RN, Scherbakov AG, Avouris P (2000) Metal-semiconductor nanocontacts: Silicon nanowires. Phys Rev Lett 85:1958–1961
5. Grüter L (2005) Mechanical controllable break junction in liquid environment: A tool to measure single molecules. Inauguraldissertation Universität Basel, Basel
6. Okawa Y, Aono M (2001) Linear chain polymerization initiated by a scanning tunneling microscope tip at designated positions. J Chem Phys 115:2317–2322
7. Gu J, Li D, Lederman D, Timperman A (2005) Self-assembly of fibrous proteins for molecu-

lar electronics. American Physics Society Meeting, March abstract W35.8. http://meetings.aps.org/link/BAPS.2005.MAR.W35.8
8. Gu Q, Cheng C, Gonela R, Suryanarayanan S, Anabathula S, Dai K, Haynie DT (2006) DNA nanotechnology. Nanotechnology 17:R14–R25
9. Wang Z, Medforth CJ, Shelnutt JA (2004) Self-metallization of photocatalytic porphyrin nanotubes. J Am Chem Soc 126:16720–16721
10. Tans SJ, Devoret MH, Dai H, Thess A, Smalley RE, Geerligs LJ, Dekker C (1997) Individual single-wall nanotubes as quantum wires. Nature 386:474–477
11. Bachtold A, Hadley P, Nakanishi T, Dekker C (2001) Circuits with carbon nanotube transistors. Science 294:1317–1320
12. Javey A, Qi P, Wang Q, Dai H (2004) Ten- to 50-nm-long quasi-ballistic carbon nanotube devices obtained without complex lithography. Proc Natl Acad Sci 101:13408–13410
13. Li J, Ye Q, Cassell A, Ng HT, Stevens R, Han J, Meyyappan M (2003) Bottom–up approach for carbon nanotube interconnects. Appl Phys Lett 82:2491–2493
14. Hoenlein W, Kreupl F, Duesberg GS, Graham AP, Liebau M, Seidel RV, Unger E (2004) Carbon nanotube applications in microelectronics. IEEE Trans Compon Packag Technol 27:629–634
15. Kreupl F, Graham AP, Duesberg GS, Steinhögl W, Liebau M, Unger E, Hönlein W (2002) Carbon nanotubes in interconnect applications. Microelectron Eng 64:399–408
16. Cui Y, Lieber CM (2001) Functional nanoscale electronic devices assembled using silicon nanowire building blocks. Science 291:851–853
17. Huang Y, Duan X, Cui Y, Lauhon LJ, Kim K-H, Lieber CM (2001) Logic gates and computation from assembled nanowire building blocks. Science 294:1313–1317
18. Melosh NA, Boukai A, Diana F, Gerardot B, Badolato A, Petroff PM, Heath JR (2003) Ultrahigh-density nanowire lattices and circuits. Science 300:112–115
19. Thelander C, Agarwal P, Brongersma S, Eymery J, Feiner LF, Forchel A, Scheffler M, Riess W, Ohlsson BJ, Gösele U, Samuelson L (2006) Nanowire-based one-dimensional electronics. Mater Today 9:28–35
20. Li Y, Qian F, Xiang J, Lieber CM (2006) Nanowire electronic and optoelectronic devices. Mater Today 9:18–27
21. Law M, Goldberger J, Yang P (2004) Semiconductor nanowires and nanotubes. Ann Rev Mater Res 34:83–122
22. Lu W, Lieber CM (2006) Semiconductor nanowires. J Phys D Appl Phys 39:R387–R406
23. Shankar KS, Raychaudhuri AK (2005) Fabrication of nanowires of multicomponent oxides: Review of recent advances. Mater Sci Eng C25:738–751
24. Lieber CM (1998) One-dimensional nanostructures: Chemistry, physics and applications. Solid State Commun 107:607–616
25. International Technology Roadmap for Semiconductors 2001. Semiconductor Industry Association, San Jose, CA. www.itrs.net
26. Xia YN, Yang PD, Sun YG, Wu YY, Mayers B, Gates B, Yin YD, Kim F, Yan YQ (2003) One-dimensional nanostructures: Chemistry, physics and applications. Adv Mater 15:353–389
27. Kovtyukhova NI, Mallouk TE (2002) Nanowires as building blocks for self-assembling logic and memory circuits. Chem Eur J 8:4354–4363
28. Wang ZL (Ed.) (2006) Nanowires and nanobelts: Materials, properties and devices. I. Metal and semiconductor nanowires . 1(st ed., 2003)Springer, Berlin
29. Rao CNR, Govindaraj A (2005) Nanotubes and nanowires. Series RSC Nanoscience and Nanotechnology Series. Royal Society of Chemistry, London
30. Banerjee S, Dan A, Chakravorty D (2002) Synthesis of conducting nanowires. J Mater Sci 37:4261–4271
31. Wanekaya AK, Chen W, Myung NV, Mulchandani A (2006) Nanowire-based electrochemical biosensors. Electroanalysis 18:533–550
32. He H, Tao NJ (2003) Electrochemical fabrication of metal nanowires. In: Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology, Nalwa HS (Ed.). American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, CA, 2:755–772
33. Natelson D (2002) Fabrication of metal nanowires. In: Recent research developments in vacuum science and technology, Dabrowski J (Ed.). Research Signpost, Kerala, Chapter 9

34. Kline TR, Tian M, Wang J, Sen A, Chan MWH, Mallouk TE (2006) Template-grown metal nanowires. Inorg Chem 45:7555–7565
35. Dresselhaus MS, Lin Y-M, Rabin O, Black MR, Dresselhaus G (2004) Nanowires. In: Springer handbook of nanotechnology, Bhushan B (Ed.). Springer, Berlin, 99–145
36. Taczak MD, Rolfe B (2005) Nanowire research and development: A survey of selected research from 2001 to 2005. MITRE McLean, VA (MP 05W0000171). www.mitre.org/work/tech_papers/tech_papers_05/05_1223/05_1223.pdf
37. Possin GE (1970) A method for forming very small diameter wires. Rev Sci Instrum 41:772–774
38. Fleischer RL, Price PB, Walker RM (1965) Tracks of charged particles in solids. Science 149:383–393
39. Petrov AV, Fink D, Richter G, Szimkowiak P, Chemseddine A, Alegaonkar PS, Berdinsky AS, Chadderton LT, Fahrner WR (2003) Creation of nanoscale electronic devices by the swift heavy ion technology. In: Proceedings of Fourth Siberian Russian Workshop and Tutorials EDM'2003, Section I, 1–4 July, Erlagol, 40–45
40. Fraflex®, distributed by FRACTAL AG Staßfurt (Germany)
41. Hulteen JC, Martin CR (1997) A general template-based method for the preparation of nanomaterials. J Mater Chem 7:1075–1087
42. Martin JI, Nogues J, Liu K, Vicent JL, Schuller IK (2003) Ordered magnetic nanostructures: Fabrication and properties. J Magn Magn Mater 256:449–501
43. Granström M, Carlberg JC, Inganäs O (1995) Electrically conductive polymer fibres with mesoscopic diameters. II. Studies of polymerization behaviour. Polymer 36:3191–3196
44. Kumar S, Zagorski DL, Kumar S, Chakarvarti SK (2004) Chemical synthesis of polypyrrole nano/microstructures using track etch membranes. J Mater Sci 39:6137–6139
45. Despic A, Parkhutik VP (1989) Electrochemistry of aluminum in aqueous solutions and physics of its anodic oxide. In: Modern aspects of electrochemistry, Bockris JO'M, Conway BE, White RE (Eds.). Plenum, New York, 20:401–503
46. Sauer G, Brehm G, Schneider S, Nielsch K, Wehrspohn RB, Choi J, Hofmeister J, Gösele U (2002) Highly ordered monocrystalline silver nanowire arrays. J Appl Phys 91:3243–3247
47. Moon J-M, Wei A (2005) Uniform gold nanorod arrays from polyethylenimine-coated alumina templates. J Phys Chem B 109:23336–23341
48. Rabin O, Herz PR, Lin Y-M, Akinwande AI, Cronin SB, Dresselhaus MS (2003) Formation of thick porous anodic alumina films and nanowire arrays on silicon wafers and glass. Adv Funct Mater 13:631–638
49. Zhang Z, Lai C, Xu N, Ren S, Ma B, Zhang Z, Jin Q (2007) Novel nanostructured metallic nanorod arrays with multibranched root tails. Nanotechnology 18:1–6
50. Gelves GA, Murakami ZTM, Krantz MJ, Haber JA (2006) Multigram synthesis of copper nanowires using ac electrodeposition into porous aluminium oxide templates. J Mater Chem 16:3075–3083
51. Wu B, Boland JJ (2006) Synthesis and dispersion of isolated high aspect ratio gold nanowires. J Colloid Interface Sci 303:611–616
52. Yin AJ, Li J, Jian W, Bennett AJ, Xu JM (2001) Fabrication of highly ordered metallic nanowire arrays by electrodeposition. Appl Phys Lett 79:1039–1041
53. Karthaus J (2000) Galvanische Abscheidung von Metallen aus nichtwäßrigen Elektrolyten für die Mikrosystemtechnik. Dissertation, Universität Karlsruhe, Karlsruhe, Germany
54. Martin CR (1994) Nanomaterials: A membrane-based synthetic approach. Science 266:1961–1966
55. Apel PYu, Schulz A, Spohr R, Trautmann C, Vutsadakis V (1997) Tracks of very heavy ions in polymers. Nucl Instrum Methods Phys Res B 130:55–63; Compare: Apel P, Spohr R. Introduction to ion track etching in polymers. http://www.iontracktechnology.de
56. Ferain E, Legras R (2003) Track-etched templates designed for micro- and nanofabrication. Nucl Instrum Methods Phys Res B 208:115–122
57. Ferain E, Legras R (2001) Pore shape control in nanoporous particle track etched membrane. Nucl Instrum Methods Phys Res 174:116–122
58. Spohr R (1990) Ion tracks and microtechnology. Principles and applications. Vieweg, Braunschweig

59. Apel PYu, Korchev YuE, Siwy Z, Spohr R, Yoshida M (2001) Diode-like single-ion track membrane prepared by electro-stopping. Nucl Instrum Methods B 184:337–346
60. Toimil-Molares ME, Chtanko N, Cornelius TW, Dobrev D, Enculescu I, Blick RH, Neumann R (2004) Fabrication and contacting of single Bi nanowires. Nanotechnology 15:S201–S207
61. Chittrakarn T, Bhongsuwan T, Wanichapichart P, Nuanuin P, Chongkum S, Khonduangkaew A, Bordeepong S (2002) Nuclear track-etched pore membrane production using neutrons from the Thai research reactor TRR-1/M1. Songklanakarin J Sci Technol 24 (Suppl): 863–870
62. Lindeberg M (2003) High aspect ratio microsystem fabrication by ion track lithography. PhD Dissertation, Uppshala Universitet; Lindeberg M, Jaccard Y, Ansermet JP, Hjort K (2001) In: TRANSDUCERS'01, EUROSENSORS XV 2001, Munich, Germany (Springer), 172–175
63. Shorin VS (2002) Analytical description of the hole overlapping process on the nuclear-track membrane surface. High Energy Chem 36:294–299
64. Masuda H, Yamada H, Satoh M, Asoh H, Nakao M, Tamamura T (1997) Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina. Appl Phys Lett 71:2770–2772
65. Lee W, Ji R, Ross CA, Gösele U, Nielsch K (2006) Wafer-scale Ni imprint stamps for porous alumina membranes based on interference lithography. Small 2:978–982
66. Fiedler S, Zwanzig M, Schmidt R, Auerswald E, Klein M, Scheel W, Reichl H (2006) Evaluation of metallic nano-lawn structures for application in microelectronic packaging. In: First Electronics System Integration Technology Conference, Dresden, September, 2:886–891
67. Hong BH, Bae SC, Lee C-W, Jeong S, Kim KS (2001) Ultrathin single-crystalline silver nanowire arrays formed in an ambient solution phase. Science 294:348–351
68. Schüth F (2003) Endo- and exotemplating to create high-surface-area inorganic materials. Angew Chem Intl Ed 42:3604–3622
69. Braun E, Eichen Y, Sivan U, Ben-Yoseph G (1998) DNA-templated assembly and electrode attachment of a conducting silver wire. Nature 391:775–778
70. Richter J, Mertig M, Pompe W, Mönch I, Schackert HK (2001) The construction of highly conductive nanowires on a DNA template. Appl Phys Lett 78:536–538
71. Richter J, Seidel R, Kirsch R, Mertig M, Pompe W, Plaschke J, Schackert HK (2000) Nanoscale palladium metallization of DNA. Adv Mater 12:507–510
72. Gu Q, Cheng C, Gonela R, Suryanarayanan S, Anabathula S, Dai K, Haynie DT (2006) DNA nanowire fabrication. Nanotechnology 17:R14–R25
73. Ford WE, Harnack O, Yasuda A, Wessels JM (2001) DNA nanowire fabrication. Adv Mater 13:1793–1797
74. Scheibel T, Parthasarathy R, Sawicki G, Lin X-M, Jaeger H, Lindquist SL (2003) Conducting nanowires built by controlled self-assembly of amyloid fibers and selective metal deposition. Proc Natl Acad Sci 100:4527–4532
75. Maubach G, Csáki A, Seidel R, Mertig M, Pompe W, Born D, Fritzsche W (2003) Controlled positioning of a DNA molecule in an electrode setup based on self-assembly and microstructuring. Nanotechnology 14:1055–1056
76. Liu Y, Meyer-Zaika W, Franzka S, Schmid G, Tsoli M, Kuhn H (2003) Gold-cluster degradation by the transition of B-DNA into A-DNA and the formation of nanowires. Angew Chem Int Ed 42:2853–2857
77. Nam KT, Kim DW, Yoo PJ, Chiang CY, Meethong N, Hammond PT, Chiang YM, Belcher AM (2006) Virus-enabled synthesis and assembly of nanowires for lithium ion battery electrodes. Science 312:885–888
78. Patolsky F, Weizmann Y, Willner I (2004) Actin-based metallic nanowires as bio-nanotransporters. Nat Mater 3:692–695
79. Hornung J, Müller T, Fuhr G (1996) Cryopreservation of anchorage-dependent mammalian cells fixed to structured glass and silicon substrates. Cryobiology 33:260–270
80. Gimsa U, Igli A, Fiedler S, Zwanzig M, Kralj-Igli V, Jonas L, Gimsa J (2007) Actin is not required for nanotubular protrusions of primary astrocytes grown on metal nano-lawn. Mol Membr Biol 24:243–255
81. Evans E, Bowman H, Leung A, Needham D, Tirrel D (1996) Biomembrane templates for nanoscale conduits and networks. Science 273:933–935
82. Karlsson A, Karlsson R, Karlsson M, Cans A-S, Strömberg A, Ryttsén F, Orwar O (2001)

Networks of nanotubes and containers. Nature 409:150–152
83. Lobovkina T, Dommersnes P, Joanny J-F, Bassereau P, Karlsson M, Orwar O (2004) Mechanical tweezer action by self-tightening knots in surfactant nanotubes. Proc Natl Acad Sci 101:7949–7953
84. Schnur JM (1993) Lipid tubules: A paradigm for molecularly engineered structures. Science 262:1669–1676
85. Yang Y, Constance BH, Deymier PA, Hoying J, Raghavan S, Zelinski BJJ (2004) Electroless metal plating of microtubules: Effect of microtubule-associated proteins. J Mater Sci 39:1927–1933
86. Ng HT, Li J, Smith MK, Nguyen P, Cassell A, Han J, Meyyappan M (2003) Growth of epitaxial nanowires at the junctions of nanowalls. Science 300:1249
87. Vasilev K, Zhu T, Wilms M, Gillies G, Lieberwirth I, Mittler S, Knoll W, Kreiter M (2005) Simple, one-step synthesis of gold nanowires in aqueous solution. Langmuir 21:12399–12403
88. Wei Z, Mieszawska AJ, Zamborini FP (2004) Synthesis and manipulation of high aspect ratio gold nanorods grown directly on surfaces. Langmuir 20:4322–4326
89. Jana NR, Gearheart L, Murphy CJ (2001) Wet chemical synthesis of high aspect ratio cylindrical gold nanorods. J Phys Chem B 105:4065–4067
90. Chen C, Wang L, Jiang G, Zhou J, Chen X, Yu H, Yang Q (2006) Study on the synthesis of silver nanowires with adjustable diameters through the polyol process. Nanotechnology 17:3933–3938
91. Huang L, Wang H, Wang Z, Mitra A, Yan Y (2001) Silver nanowires eelectrodeposited from reverse hexagonal liquid crystals. Mater Res Soc Symp Proc 676:Y3321–Y3326
92. Hamley IW (2003) Nanostructure fabrication using block copolymers. Nanotechnology 14:R39–R54
93. Goolaup S, Singh N, Adeyeye NO (2005) Coercivity variation in Ni80Fe20 ferromagnetic nanowires. IEEE Trans Nanotechnol 4:523–526
94. Gubbiotti G, Tacchi S, Carlotti G, Vavassori P, Singh N, Goolaup S, Adeyeye AO, Stashkevich A, Kostylev M (2005) Magnetostatic interaction in arrays of nanometric permalloy wires: A magneto-optic Kerr effect and a Brillouin light scattering study. Phys Rev B 72:224413–224420
95. Cheung CK, Nikolic RJ, Reinhardt CE, Wang TF (2006) Fabrication of nanopillars by nanosphere lithography. Nanotechnology 17:1339–1343
96. Martensson T, Carlberg P, Borgström M, Montelius L, Seifert W, Samuelson L (2004) Nanowire arrays defined by nanoimprint lithography. Nano Lett 4:699–702
97. Tikhodeev SG, Gippius NA, Christ A, Zentgraf T, Kuhl J, Giessen H (2005) Waveguide-plasmon polaritons in photonic crystal slabs with metal nanowires. Phys Status Solidi C 2:795–800
98. Ozbay E (2006) Plasmonics: Merging photonics and electronics at nanoscale dimensions. Science 311:189–193
99. Menke EJ, Thompson MA, Xiang C, Yang LC, Penner RM (2006) Lithographically patterned nanowire electrodeposition. Nat Mater 5:914–919
100. Prober DE, Feuer MD, Giordano N (1980) Fabrication of 300-Angstrom metal lines with substrate-step techniques. Appl Phys Lett 37:94–96
101. Zach MP, Ng KH, Penner RM (2000) Molybdenum nanowires by electrodeposition. Science 290:2120–2123
102. Favier F, Walter EC, Zach MP, Benter T, Penner RM (2001) Hydrogen sensors and switches from electrodeposited palladium mesowire arrays. Science 293:2227–2231
103. Adelung R, Aktas OC, Franc J, Biswas A, Kunz R, Elbahri M, Kanzow J, Schürmann U, Faupel F (2004) Strain-controlled growth of nanowires within thin-film cracks. Nat Mater 3:375–379
104. Mützel M, Müller M, Haubrich D, Rasbach U, Meschede D, O'Dwyer C, Gay G, Viaris de Lesegno B, Weiner J, Ludolph K, Georgiev G, Oesterschulze E (2005) The atom pencil: Serial writing in the sub-micrometre domain. Appl Phys B 80:941–944
105. Hochleitner G, Fischer M, Wanzenboeck H, Heerb R, Brueckl H, Bertagnolli E (2006) Electron beam-induced direct-deposition of magnetic nanostructures. Proceedings of Micro- and Nano-Engineering MNE06, 17–20 September, Barcelona, Spain, 165–166
106. Piner RD, Zhu J, Xu F, Hong S, Mirkin CA (1999) "Dip-pen" nanolithography. Science 283:661–663
107. Yang D-Q, Sacher E (2007) Accurate assembly and size control of Cu nanoparticles into

nanowires by contact atomic force microscope-based nanopositioning. J Phys Chem C 111:10105–10109
108. Winograd GI, Han L, McCord MA, Pease RFW, Krishnamurthi V (1998) Multiplexed blanker array for parallel electron beam lithography. J Vac Sci Technol B 16:3174–3176
109. Bullen D, Chung S-W, Wang X, Zou J, Mirkin CA, Liu C (2004) Parallel dip-pen nanolithography with arrays of individually addressable cantilevers. Appl Phys Lett 84:789–791
110. Guo W, Wang ZB, Li L, Whitehead DJ, Luk'yanchuk BS, Liu Z (2007) Near-field laser parallel nanofabrication of arbitrary-shaped patterns. Appl Phys Lett 90:243101
111. Moormann C, Bolten J, Kurz H (2004) Spatial phase-locked combination lithography for photonic crystal devices. Microelectron Eng 73–74:417–422
112. Kretschmer R, Fritzsche W (2004) Pearl chain formation of nanoparticles in microelectrode gaps by dielectrophoresis. Langmuir 20:11797–11801
113. Bhatt KH, Velev OD (2004) Control and modeling of the dielectrophoretic assembly of on-chip nanoparticle wires. Langmuir 20:467–476
114. Guan L, Shi Z, Li H, Youb L, Gu Z (2004) Super-long continuous Ni nanowires encapsulated in carbon nanotubes. Chem Commun 1988–1989
115. Schuchert IU, Toimil-Molares ME, Dobrev D, Vetter J, Neumann R, Martin M (2003) Electrochemical copper deposition in etched ion track membranes. Experimental results and a qualitative kinetic model. J Electrochem Soc 150:C189–C194
116. Kazeminezhad I, Barnes AC, Holbrey JD, Seddon KR, Schwarzacher W (2007) Templated electrodeposition of silver nanowires in a nanoporous polycarbonate membrane from a nonaqueous ionic liquid electrolyte. Appl Phys A 86:373–375
117. Jana NR, Gearheart L, Murphy CJ (2001) Wet chemical synthesis of high aspect ratio cylindrical gold nanorods. J Phys Chem B 105:4065–4067
118. Chtanko N, Toimil-Molares ME, Cornelius TW, Dobrev D, Neumann R (2005) Ion-track based single-channel templates for single-nanowire contacting. Nucl Instrum Methods Phys Res B 236:103–108
119. Gelves GA, Murakami ZTM, Krantz MJ, Haber JA (2006) Multigram synthesis of copper nanowires using ac electrodeposition into porous aluminium oxide templates. J Mater Chem 16:3075–3083
120. Fert A, Piraux L (1999) Magnetic nanowires. J Magn Magn Mater 200:338–358
121. Whitney TM, Jiang JS, Searson PC, Chien CL (1993) Fabrication and magnetic properties of arrays of metallic nanowires. Science 261:1316–1319
122. Zabala N, Puska MJ, Nieminen RM (1998) Spontaneous magnetization of simple metal nanowires. Phys Rev Lett 80:3336–3339
123. Krauss PR, Fischer PB, Chou SY (1994) Fabrication of single-domain magnetic pillar array of 35 nm diameter and 65 Gbits/in2 density. J Vac Sci Technol B 12:3639–3642
124. Tehrani S, Chen E, Durlam M, DeHerrera M, Slaughter JM, Shi J, Kerszykowski G (1999) High density submicron magnetoresistive random access memory. J Appl Phys 85:5822–5827
125. Denver H, Hong J, Borca-Tasciuc DA (2007) Fabrication and characterization of nickel nanowire polymer composites. In: Nanowires and carbon nanotubes – Science and applications, Bandaru P, Endo M, Kinloch IA, Rao AM (Eds.). Mater Res Soc Symp Proc 963E, Warrendale, PA
126. RenJen L, Yung YuH, YuChih C, SyhYuh C, Uang R-H (2005) Fabrication of nanowire anisotropic conductive film for ultrafine pitch flip chip interconnection. IEEE Electron Compon Technol Conf 2005 Proc 55:66–70
127. Nicewarner-Peña SR, Freeman RG, Reiss BD, He L, Peña DJ, Walton ID, Cromer R, Keating CD, Natan MJ (2001) Submicrometer metallic barcodes. Science 294:137–141
128. Mock JJ, Oldenburg SJ, Smith DR, Schultz DA, Schultz S (2002) Composite plasmon resonant nanowires. Nano Lett 2:465–469
129. Lehmann V (2002) Barcoded molecules. Nat Mater 1:12–13
130. Keating CD, Natan MJ (2003) Striped metal nanowires as building blocks and optical tags. Adv Mater 15:451–454
131. Sioss JA, Keating CD (2005) Batch preparation of linear Au and Ag nanoparticle chains via wet chemistry. Nano Lett 5:1779–1783
132. Qin L, Park S, Huang L, Mirkin CA (2005) On-wire lithography. Science 309:113–115

133. Yan X-M, Kwon S, Contreras AM, Koebel MM, Bokor J, Somorjai G (2005) Fabrication of dense arrays of platinum nanowires on silica, alumina, zirconia and ceria surfaces as 2-D model catalysts. Catal Lett 105:127–132
134. Contreras AM, Yan X-M, Kwon S, Bokor J, Somorjai GA (2006) Catalytic CO oxidation reaction studies on lithographically fabricated platinum nanowire arrays with different oxide supports. Catal Lett 111:5–13
135. Dobrev D, Vetter J, Angert N, Neumann R (2000) Periodic reverse current electrodeposition of gold in an ultrasonic field using ion-track membranes as templates: Growth of gold single crystals. Electrochim Acta 45:3117–3125
136. Moon J-C, Wei A (2005) Uniform gold nanorod arrays from polyethylenimine-coated alumina templates. J Phys Chem B 109:23336–23341
137. Toimil Molares ME, Buschmann V, Dobrev D, Neumann R, Scholz R, Schuchert IU, Vetter J (2001) Single-crystalline copper nanowires produced by electrochemical deposition in polymeric ion track membranes. Adv Mater 13:62–65
138. Wang J, Tian M, Mallouk TE, Chan MHW (2004) Microtwinning in template synthesized single crystal metal nanowires. J Phys Chem B 108:841–845
139. Bietsch A, Michel B (2002) Size and grain-boundary effects of a gold nanowire measured by conducting atomic force microscopy. Appl Phys Lett 80:3346–3348
140. Zhu Y, Ke C, Espinosa HD (2007) Experimental techniques for the mechanical characterization of one-dimensional nanostructures. Exp Mech 47:7–24
141. Landman U (1998) On nanotribological interactions: Hard and soft interfacial junctions. Solid State Commun 107:693–708
142. Johansson J, Karlsson LS, Svensson CPT, Martensson T, Wacaser BA, Deppert K, Samuelson L, Seifert W (2006) Structural properties of <111> B-oriented III–V nanowires. Nat Mater 5:575–580
143. Sabate N, Vogel D, Gollhardt A, Keller J, Michel B, Cane C, Gracia I, Morante JR (2006) Measurement of residual stresses in micromachined structures in a microregion. Appl Phys Lett 88:071910.1–071910.3
144. Wunderle B, Mrossko R, Kaulfersch E, Wittler O, Ramm P, Michel B, Reichl H (2006) Thermo-mechanical reliability of 3D-integrated structures in stacked silicon. Proceedings of MRS Fall Meeting, November 2006, Boston, MA, 0970-Y02–04
145. Kraft O, Freund LB, Phillips R, Arzt E (2002) Dislocation plasticity in thin metal films. MRS Bull 27:30–37
146. Wu B, Heidelberg A, Boland JJ (2005) Mechanical properties of ultrahigh-strength gold nanowires. Nat Mater 4:525–529
147. Uchic MD, Dimiduk DM, Florando JN, Nix WD (2004) Sample dimensions influence strength and crystal plasticity. Science 305:986–989
148. Gilman JJ, Uchic MD, Dimiduk DM, Florando JN, Nix WD (2004) Oxide surface films on metal crystals. Science 306:1134–1135
149. Uchic MD, Dimiduk DM, Wheeler R, Shade PA, Fraser HL (2006) Application of microsample testing to study fundamental aspects of plastic flow. Scripta Mater 54:759–764
150. Huber CA, Huber TA, Sadoqi M, Lubin JA, Manalis S, Prater CB (1994) Nanowire array composites. Science 263:800–802
151. Buffat P, Borel J-P (1976) Size effect on the melting temperature of gold particles. Phys Rev A 13:2287–2298
152. Toimil-Molares ME, Balogh AG, Cornelius TW, Neumann R, Trautmann C (2004) Fragmentation of nanowires driven by Rayleigh instability. Appl Phys Lett 85:5337–5339
153. Jakobsen B, Poulsen HF, Lienert U, Almer J, Shastri SD, Sørensen HO, Gundlach C, Pantleon W (2006) Formation and subdivision of deformation structures during plastic deformation. Science 312:889–892
154. US Patent 020060057354A1, March 16, 2006
155. US Patent 000006359288B1, March 19, 2002
156. Kovtyukhova NA, Martin BR, Mbindyo JKN, Mallouk TE, Cabassi M, Mayer TS (2002) Layer-by-layer self-assembly strategy for template synthesis of nanoscale devices. Mater Sci Eng C 19:255–262

157. Vila L, Vincent P, Dauginet-De Pra L, Pirio G, Minoux E, Gangloff L, Demoustier-Champagne S, Sarazin N, Ferain E, Legras R, Piraux L, Legagneux P (2004) Growth and field-emission properties of vertically aligned cobalt nanowire arrays. Nano Lett 4:521–524
158. Dobrev D, Vetter J, Neumann R, Angert N (2001) Conical etching and electrochemical metal replication of heavy-ion tracks in polymer foils. J Vac Sci Technol B 19:1385–1387
159. Sides CR, Martin CR (2005) Nanostructured electrodes and the low-temperature performance of Li-ion batteries. Adv Mater 17:125–128
160. Lindeberg M, Öjefors E, Rydberg A, Hjort K (2003) 30 GHz litz wires defined by ion track lithography. In: TRANSDUCERS'03, 12th International Conference on Solid State Sensors, Actuators and Microsystems, Boston, MA, June 8–12, 887–890
161. Toimil ME, Höhberger EM, Schäflein C, Blick RH, Neumann R, Trautmann C (2003) Electrical characterization of electrochemically grown single copper nanowires. Appl Phys Lett 82:2139–2141
162. Barati M, Sadeghi E (2001) Study of the ordinary size effect in the electrical conductivity of Bi nanowires. Nanotechnology 12:277–280
163. Fusil S, Piraux L, Mátéfi-Tempfli S, Mátéfi-Tempfli M, Michotte S, Saul CK, Pereira L, Bouzehouane K, Cros V, Deranlot C, George J-M (2005) Nanotechnology nanolithography based contacting method for electrical measurements on single template synthesized nanowires. 16:2936–2940
164. Cronin SB, Lin YM, Koga T, Sun X, Ying JY, Dresselhaus MS (1999) Thermoelectric investigation of bismuth nanowires. In: 18th International Conference on Thermoelectrics, Baltimore, MD, 554–557
165. Valizadeh S, Abid M, Rodríguez AR, Hjort K, Schweitz JÅ (2006) Template synthesis and electrical contacting of single Au nanowires by focused ion beam techniques. Nanotechnology 17:1134–1139
166. Penate-Quesada L, Mitra J, Dawson P (2007) Non-linear electronic transport in Pt nanowires deposited by focused ion beam. Nanotechnology 18:215203
167. Li Q, Koo S, Richter CA, Edelstein MD, Bonevich JE, Kopanski JJ, Suehle JS, Vogel EM (2007) Precise alignment of single nanowires and fabrication of nanoelectromechanical switch and other test structures. IEEE Trans Nanotechnol 6:256–262
168. Walton AS, Allen CS, Critchley K, Gorzny MŁ, McKendry JE, Brydson RMD, Hickey BJ, Evans SD (2007) Four-probe electrical transport measurements on individual metallic nanowires. Nanotechnology 18; doi:101088/0957–4484/18/6/065204
169. Keebaugh S, Kalkan AK, Nam WJ, Fonash SJ (2006) Gold nanowires for the detection of elemental and ionic mercury. Electrochem Solid State Lett 9:H88–H91
170. Fuhr G, Müller T, Schnelle Th, Hagedorn R, Voigt A, Fiedler S, Arnold WM, Zimmermann U, Wagner B, Heuberger A (1994) Radio-frequency microtools for particle and live cell manipulation. Naturwissenschaften 81:528–535
171. Schnelle Th, Müller T, Fiedler S, Fuhr G (1999) The influence of higher moments on particle behaviour in dielectrophoretic field cages. J Electrostat 46:13–28
172. Fiedler S .(2004) Nano-bio-packaging – Ansätze, Chancen und Trends, Part I and Part II. PLUS (Produktion von Leiterplatten und Systemen) 8:1169–1178; 1362–1368 (ISSN 1436–7505, B 49475)
173. Fiedler S, Shirley SG, Schnelle Th, Fuhr G (1998) Dielectrophoretic sorting of particles and cells in a microsystem. Anal Chem 70:1909–1915
174. Müller T, Pfennig A, Klein P, Gradl G, Jäger M, Schnelle T (2003) The potential of dielectrophoresis for single-cell experiments. Eng Med Biol Mag IEEE 22:51–61
175. Smith PA, Nordquist CD, Jackson TN, Mayer TS, Martin BR, Mbindyo J, Mallouk TE (2000) Electric-field assisted assembly and alignment of metallic nanowires. Appl Phys Lett 77:1399–1401
176. Boote JJ, Evans SD (2005) Dielectrophoretic manipulation and electrical characterization of gold nanowires. Nanotechnology 16:1500–1505
177. Papadakis SJ, Gu Z, Gracias DH (2006) Dielectrophoretic assembly of reversible and irreversible metal nanowire networks and vertically aligned arrays. Appl Phys Lett 88:2331181–2331183

178. Hangarter CM, Rheem Y, Yoo B, Yang E-H, Myung NV (2007) Hierarchical magnetic assembly of nanowires. Nanotechnology 18:205305; doi:101088/0957–4484/18/20/205305
179. Lapointe C, Hultgren A, Silevitch DM, Felton EJ, Reich DH, Leheny RL (2004) Elastic torque and the levitation of metal wires by a nematic liquid crystal. Science 303:652–655
180. Boote JJ, Critchley K, Evans SD (2006) Surfactant mediated assembly of gold nanowires on surfaces. J Exp Nanosci 1:125–142
181. Martin BR, Dermody DJ, Reiss BD, Fang M, Lyon LA, Natan MJ, Mallouk TE (1999) Orthogonal self-assembly on colloidal gold-platinum nanorods. Adv Mater 11:1021–1025
182. Chen C, Yan L, Kong ES-W, Zhang Y (2006) Ultrasonic nanowelding of carbon nanotubes to metal electrodes. Nanotechnology 17:2192–2197
183. Yoo B, Rheem Y, Beyermann WP, Myung NV (2006) Magnetically assembled 30 nm diameter nickel nanowire with ferromagnetic electrode. Nanotechnology 17:2512–2517
184. Scheel W, Fiedler S, Krause F, Schütt J (2000) Vorrichtung zur elektrischen und mechanischen Fügung von flächigen Anschlussstrukturen. DE 10002182.4:19.01.2000/09.08.2001, Fraunhofer Ges z Förderung d angew Forschung, München
185. Lin R-J, Hsu Y-Y, Chen Y-C, Cheng S-Y, Uang R-H (2005) Fabrication of nanowire anisotropic conductive film for ultra-fine pitch flip chip interconnection. Electronic Components and Technology Concerence ECTC Proceedings IEEE, Orlando, FL, 66–70
186. Langford RM, Wang T-X, Thornton M, Heidelberg A, Sheridan JG, Blau W, Leahy R (2006) Comparison of different methods to contact to nanowires. J Vac Sci Technol B 24:2306–2311
187. Gu Z, Ye H, Gracias DH (2005) The bonding of nanowire assemblies using adhesive and solder. JOM 57:60–64
188. Sharma G, Chong CS, Ebin L, Kripesh V, Gan CL, Sow CH (2007) Patterned micropads made of copper nanowires on silicon substrate for application as chip to substrate interconnects. Nanotechnology 18:305306
189. Sharma G, Chong SC, Ebin L, Hui C, Gan CL, Kripesh V (2007) Fabrication of patterned and non-patterned metallic nanowire arrays on silicon substrate. Thin Solid Films 515:3315–3322
190. Pang YT, Meng GW, Fang Q, ZhangLD (2003) Silver nanowire array infrared polarizers. Nanotechnology 14:20–24
191. Wehrspohn RB, Schilling J (2001) Electrochemically prepared pore arrays for photonic-crystal applications. MRS Bull 26:623–626
192. Saib A, Vanhoechenacker-Janvier D, Raskin J-P, Crahay A, Huynen I (2001) Microwave tunable filters and nonreciprocal devices using magnetic nanowires. Proceedings of the First IEEE Conference on Nanotechnology, IEEE-NANO 2001, 28–30 October, Maui, HI, 260–265
193. Ren B, Yao JL, She CX, Huang QJ, Tian ZQ, Surface Raman spectroscopy on transition metal surfaces. Internet J Vib Spectrosc 4, 2nd Ed. www.ijvs.com/volume4/edition2/section3.html
194. Papadakis SJ, Miragliotta JA, Gu Z, Gracias DH (2005) Scanning surface-enhanced Raman spectroscopy of silver nanowires. In: Plasmonics: Metallic nanostructures and their optical properties. III. Stockman MI (Ed.). Proc SPIE, Bellingham, WA, 59271:H1–H8
195. Choi J, Sauer G, Nielsch K, Wehrspohn RB, Gösele U (2003) Hexagonally arranged monodisperse silver nanowires with adjustable diameter and high aspect ratio. Chem Mater 15:776–779
196. Mühlschlegel P, Eisler H-J, Martin OJF, Hecht B, Pohl DW (2005) Resonant optical antennas. Science 308:1607–1609
197. Podolskiy VA, Sarychev AK, Shalaev VM (2003) Plasmon modes and negative refraction in metal nanowire composites. Optics Express 11:735–745
198. Neubrech F, Kolb T, Lovrincic R, Fahsold G, Pucci A, Aizpurua J, Cornelius TW, Toimil-Molares ME, Neumann R, Karim S (2006) Resonances of individual metal nanowires in the infrared. Appl Phys Lett 89:253104–1 -253104–3
199. Girard C, Dujardin E (2006) Near-field optical properties of top-down and bottom-up nanostructures. J Opt A Pure Appl Opt 8:S73–S86
200. Schider G, Krenn JR, Hohenau A, DitlbacherH, Leitner A, Aussenegg FR, Schaich WL, Puscasu I, Monacelli B, Boremann G (2003) Plasmon dispersion relation of Au and Ag nanowires. Phys Rev B 68:1555427/1 - 155427/4
201. van der Zande BMI, Koper GJM, Lekkerkerker HNW (1999) Alignment of rod-shaped gold

particles by electric fields. J Phys Chem B 103:5754–5760

202. Chiu J-C, Chang C-M, Jou W-S, Cheng W-H (2007) Electromagnetic shielding performance for a 2.5 Gb/s plastic transceiver module using dispersive multiwall carbon nanotubes. In: Proceedings of 57th ECTC Electronic Components and Technology Conference, 29 May – 1 June, Reno, NV, 183–187
203. Burke PJ, Li S, Yu Z (2006) Quantitative theory of nanowire and nanotube antenna performance. IEEE Trans Nanotechnol 5:14–334
204. Rheem Y, Yoo B-Y, Beyermann WP, Myung NV (2007) Electro- and magneto-transport properties of a single CoNi nanowire. Nanotechnology 18:015202
205. Tang X-T, Wang G-C, Shima M (2006) Perpendicular giant magnetoresistance of electrodeposited Co/Cu-multilayered nanowires in porous alumina templates. J Appl Phys 99:033906–1 – 033906–7
206. Menon VP, Martin CR (1995) Fabrication and evaluation of nanoelectrode ensembles. Anal Chem 67:1920–1928
207. Dalby MJ, Berry CC, Riehle MO, Sutherland DS, Agheli H, Curtis ASG (2004) Attempted endocytosis of nano-environment produced by colloidal lithography by human fibroblasts. Exp Cell Res 295:387–394
208. Tan JL, Tien J, Pirone DM, Gray DS, Bhadriraju K, Chen CS (2001) Cells lying on a bed of microneedles: An approach to isolate mechanical force. Proc Natl Acad Sci 100:1484–1489
209. Katsen-Globa A, Peter L, Pflueger S, Doerge T, Daffertshofer M, Preckel H, Zwanzig M, Fiedler S, Schmitt D, Zimmermann H (2006) Cell behaviour on nano-and microstructured surfaces: From fabrication, treatment and evaluation of substrates towards cryopreservation. Cryobiology 53:445–446
210. Töpper M, Klein M, Buschick K, Glaw V, Orth K, Ehrmann O, Hutter M, Oppermann H, Becker K-F, Braun T, Ebling F, Reichl H, Kim S, Tathireddy P, Chakravarty S, Solzbacher F (2006). Biocompatible hybrid flip chip microsystem integration for next generation wireless neural interfaces. In: 56th Electronic Components and Technology Conference ECTC, 30 May – 2 June, San Diego, CA, 705–708

第21章 微电子封装中应力工程柔性互连的设计和发展

Lunyu Ma，Suresh K. Sitaraman，Qi Zhu，Kevin Klein，David Fork

21.1 简介

在设计高性能微处理器和计算机的过程中，功率和等待时间很快就会成为主要的发展瓶颈。功率涉及功耗和散热这两个问题，因此有效的配电网络设计与热管理方法就显得十分必要。等待时间是由集成电路（IC）的整体互连结构引起的。该集成电路由于具有电阻电容（*RC*）和传输线延迟等问题而至少有半个芯片边缘的跨度[1]。芯片功率损耗和功率密度的限制，以及在微处理器中对于超流水线的限制，阻碍了微处理器以更快的速度发展。与此相反，多核处理器在保证核的功效时在能保持合理的功率预算的基础上，能适用于大多数消费和商业应用，并且保持持续高速的增长。为了保持这种高速的性能增长，芯片上核数量的增加和与此相应的芯片外频宽的快速增长都是必需的[2]。因此，半导体工业协会在国际半导体技术规划（International Technology Roadmap for Semiconductors，ITRS）（见表21.1）中提出，随着集成电路的节点尺寸在2016年减小至22nm，并在2020年减小至14nm，到2018年芯片到基板的面阵列输入输出互连的将只需要70μm的间距[3]。而且，为了减小电阻电容和传输线延迟问题，低*k*值介质/Cu和超低*k*值介质/Cu在硅上的互连会变得更为普遍。在这些集成电路中，由芯片到基板的互连引起的热机械压力能损坏绝缘介质或者使绝缘介质分层，从而引起可靠性问题。

由于带有焊点的倒装芯片有许多优点，如高输入/输出密度、更短的引线、更低的感应系数、更高的频率、更好的噪声控制、更小的设计痕迹和更低的型面[4]，因应用越来越广泛。板上倒装芯片（FCOB）在价格和高性能方面都得到了更广泛的认可。

基于环氧树脂的底胶经常用于这类FCOB装配体中。这种底胶被用来调节不同材料（如有机基板及其上的硅制集成电路）热膨胀系数（CTE）的不匹配，同时提高焊点的可靠性，以防止热机械的疲劳损坏[5,6]。然而，使用底胶时，需要考虑的事项很多，如额外的底胶工艺步骤、底胶的材料和工艺成本、再加工性、分层和

表 21.1　2005 年确定的组装和封装国际半导体技术路线图

生产年份	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
DRAM ½-间距(触点)/nm	28	25	22	20	18	16	14
MPU/ASIC metal 1 (M1) ½-间距（触点)/nm	28	25	22	20	18	16	14
MPU 物理栅极长度/nm	11	10	9	8	7	6	6
焊丝间距（单列)/μm	20	20	20	20	20	20	20
倒装芯片引角排列间距/μm	80	80	80	80	70	70	70

裂纹等。而且，随着间距尺寸的减小，底胶分散的成本和难度都会急剧增加[7,8]。随着电子行业内无铅焊料的推广应用，导电胶成为基于环氧树脂底胶的一种替代选择，但是由于工艺难度的限制，目前它只能用于低输入/输出密度的器件。

更进一步，当低 k 值介质（将来的超低 k 值介质）应用在集成电路中，且这类集成电路装配在有机基板上时，只要其温度发生变化，芯片和基板会发生热膨胀。并且，由于两者的热膨胀系数不同，其热膨胀量明显不同，因此芯片至基板间的互连（如焊点及其周围填充的底胶等）会受不同位移载荷的作用。这种情况下：一方面，这些互连，特别是直焊凸点，能使芯片中的低 k 值介电材料发生裂纹或分层；另一方面，如果不采用底胶填充这些焊点的周围区域，其内部就会生成疲劳裂纹，从而导致焊点的提前失效。因此，非常有必要研究替代的互连。这些替代互连应满足如下条件：

1）应该具有柔性，这能保证它们不会使低 k 值介电材料产生裂纹或者分层。

2）在无填充底胶的情况下，不会过早地疲劳失效。

3）在现有的工艺水平下，应很容易制造和装配。

4）是可缩小的。

5）是晶圆级别的。

6）能够满足下一代微系统的电学、热学和机械要求。

21.2 有关柔性互连的文献综述

随着区域阵列封装时代的到来和人们对热机械可靠性的越发重视，一个有希望的解决方案就是增加互连的机械柔性，从而允许更多的由热膨胀系数不匹配引起的差异位移。几种不同型号的高水平柔性互连已经商业化了，或者当前正在研发中。在本节，我们将简单讨论每一种柔性互连（见表21.2）。

表21.2 目前芯片外柔性互连技术的总结

主要技术和公司、组织名称	技术特点
μGBA™和WAVE™[9-11] 美国Tessera公司	* S形Cu/Au 键合 +无底部填充 +成批生产 +可靠性好 -弹性封装 -有限的平面柔性
MOST（MicroSpring™）[12,13] 美国Form Factor公司	+Au线键合 +无底部填充 +柔性好 -连续生产 -有限的节点和互连尺寸
接线海（SOL）[14-16] 美国佐治亚理工学院互连中心（IFC）	*电镀Au线 *有空隙的低模数聚合物 +无底部填充 +成批生产 -进程温度高 -有限的平面内柔性
螺旋互连（Helix Interconnect）[17-19] 美国佐治亚理工学院封装技术可靠性计算机辅助仿真实验室	*电镀Cu互连 *逐层制造 +无底部填充 +好的平面内、外柔性 +多变的柔性设计

1995年，美国Tessera公司就开发出了μBGA™柔性技术[9,10]。这种金属柔性互连（或缎带）是通过对有机弹性基板上的金属层进行塑性而形成的。然后，通过在芯片和基板之间注入低弹性模量的合成橡胶，把柔性互连垂直地延伸至芯片上的自由支撑点，从而实现互连与芯片的键合。之后，在弹性基板的另一侧焊上焊点。这种技术的一个优势是，所有的制造过程都能在晶圆级别进行。因此，每单位的制造成本和时间能够大幅度地减少。

WAVE™（大面积垂直扩展）技术是美国 Tessera 公司的第二代柔性封装技术。其低模数的柔性层吸收了大部分由热膨胀系数不同造成的封装变形，因此减小了焊球上的应力。应力的减小使得该技术不需要底部填充胶[11]。然而，由于这项技术与 TAB 之间的相似性，因而通过它只能生成周边阵列。并且，间距的尺寸和输入/输出密度也受到限制。此外，该技术需要对合成橡胶层进行分散，这也导致更多的成本和时间花费。

微弹簧技术（MicroSpring™）互连技术是由美国 FormFactor 公司研发出来的。3D 微弹簧技术互连是在板外方向通过线键合方法形成互连。每一个微弹簧的形成过程如下：首先，所需位置，放置一个特殊设计和造型的线键合；然后，再通过电镀加厚线键合使之转变成一个弹簧。电镀合金保证了弹簧的强度，而最外面的金层则保证了稳定的电学连接[12]。微弹簧技术具有较小的法向力、微间距、高引线数阵列和无底部填充等特征，而这些特性都是当前和将来的微电子封装所需要的[13]。然而，由于线键合工艺的限制，其间距尺寸被限制在 100μm 的范围内。它的另一个不足之处是，其制造过程是一个顺序化过程，因而其制造成本较高，制造周期较长，这些都需要改进。

美国佐治亚理工学院的互连中心（Interconnect Focus Center，IFC）提出了一个被称为接线海（Sea Of Leads，SOL）的柔性连接结构[14-16]。通过这项技术，能用较低的成本进行柔性晶圆级封装（Compliant Wafer Level Packaging，CWLP）。在其制造过程中，在一层已造型的牺牲聚合物（patterned sacrificial polymer）上沉积一层外表聚合物。这个牺牲聚合物层在随后阶段受热分解，从而在外表聚合物中形成空气间隙。而这些空气间隙能提高引线的垂直柔性。随后，通过光刻法对弯曲的金引线进行造型，并通过电镀沉积方法沉积生成这些金引线。接线海的制造和标准与 IC 的制造方法相兼容。它满足较小的间距尺寸和不需要底部填充等要求，并能确保热机械的可靠性。

螺旋互连技术是由美国佐治亚理工学院封装技术可靠性计算机辅助仿真（Computer-Aided Simulation of Packaging Reliability，CASPaR）实验室研发出的一种螺旋柔性互连[17-19]。其制造过程的基础是微机电系统（MEMS）类、高深宽比通孔的成型技术和电镀技术。其结构是逐层建立的，每一层的几何结构是在一个光刻掩模上设计的。首先，通过光刻法在光刻胶中形成第一层的孔洞，然后通过电镀法在这些孔洞中生长金属；当第一层完成之后，第二层也通过同样的过程重复得到，以此类推。而焊接材料和其阻碍层则通过电镀沉积在最后一层。最终，当所有层都形成之后，用于刻蚀工艺移除光刻胶，使整个结构变成无支撑结构。螺旋结构能通过晶圆级的制造工艺得到。其制造过程与标准 IC 的制造过程完全一致。光刻法保证了制造过程中对微间距和小尺度的控制。由于材料良好的机械柔性，因此该结构不需要底部填充材料来缓和热应力/应力集中。螺旋形互连在垂直方向和板内方向的柔性都大于 10mm/N[17]。一种被称为弹性连接（FlexConnect）的改进型螺旋互连

技术也正在研发当中，它将减少制造所需的步骤[20]。

21.3 应力工程柔性互连

本节描述应力工程柔性互连的设计和制造过程。应力工程柔性互连的制造基础是集成电路标准制造工艺和应力工程理论。应力工程柔性互连的主要目的是，获得比传统 C4 焊点更高的柔性和更高的热机械可靠性。本节讨论的应力工程柔性互连用于高密度应用，它是由美国佐治亚理工学院、美国施乐（XEROX）公司帕洛阿尔托研究中心（Palo Alto Research Center，PARC）和美国 Nanonexus 公司[21,22]组成的联合部门共同研发而来。这项创新性技术通过内应力梯度来产生柔性结构，而这种内应力梯度是通过直流溅射（DC-sputtering）沉积方法产生的。

21.3.1 应力工程柔性互连的制造过程

应力工程柔性互连的制造使用了直流溅射法、光刻法、湿法刻蚀等技术。这些技术都与半导体工业中前端集成电路的制造工艺高度兼容。其制造过程可通过晶圆级别的区域阵列方式完成，使其具有重要的优势。首先，很容易把这类柔性互连的制造过程整合在半导体的标准前端制造流程中。此外，互连的这种晶圆级区域阵列制造方法能够大大减少制造的单元成本和制造时间，并且能与晶圆级封装（WLP）保持高度一致。最后，集成电路的标准制造工艺能保证控制互连几何结构和间距尺寸。

霍夫曼（Hoffman）和桑顿（Thornton）[23]报道了制作金属薄膜的一种应力工程工艺。在这种工艺中，通过改变溅射条件，如氩气（Ar）的压力等，能够使金属薄膜的内应力在直流溅射过程中逐渐转变。杂质/原子喷丸模型和晶界松弛模型都被用来解释应力工程效应[24]。斯密斯（Smith）和阿利蒙达（Alimonda）[21]首先报道了应力工程柔性互连的制备过程。他们制备的柔性互连，间距为 80μm，适用于微电子封装应用。

下面将描述应力工程柔性互连的详细制造流程。制造流程的原理如图 21.1 所示。采用一个裸露的晶圆作为柔性互连制造的基板。

首先，通过直流溅射技术，把厚度约 0.5μm 的钛薄层沉积在基板上。众所周知，钛与集成电路制造中的绝大多数材料，尤其是金属和陶瓷材料，都有很好的界面粘附性。因此，钛层可以防止高应力金属薄膜层在制造过程中脱落。钛层也被称为脱模层或者是粘附层。

之后，把厚度为 1.5μm 的 Mo80Cr20 合金薄膜层溅射在钛层上。在直流溅射过程中，通过准确地操作氩气的压力，来获得需要的内应力条件。在氩气压力较低（小于 0.5Pa）时，目标金属原子和氩原子碰撞的可能性较低。由于目标金属原子的散射效应较小，所以它能以压缩态沉积在基板上。这时，两个相邻金属原子的原

子间距小于平衡距离。在这种情况下，合金薄膜层中存在压缩内应力。相反，如果氩气压力较高（高于 0.5Pa），目标金属原子和氩气原子间碰撞的可能性就会提高。目标金属原子以稀疏的形态沉积，这时两个相邻金属原子的原子间距大于平衡距离，因此沉积的合金层中存在拉伸内应力（原子间吸引力）。通过逐渐改变氩气压力，能改变内应力的强度，内应力强度可从 Mo80Cr20 薄膜层底部的 -1GPa 连续变化至其顶部的 +1GPa。沿薄膜厚度方向的内应力梯度能在薄膜内形成一个向上弯的力矩。

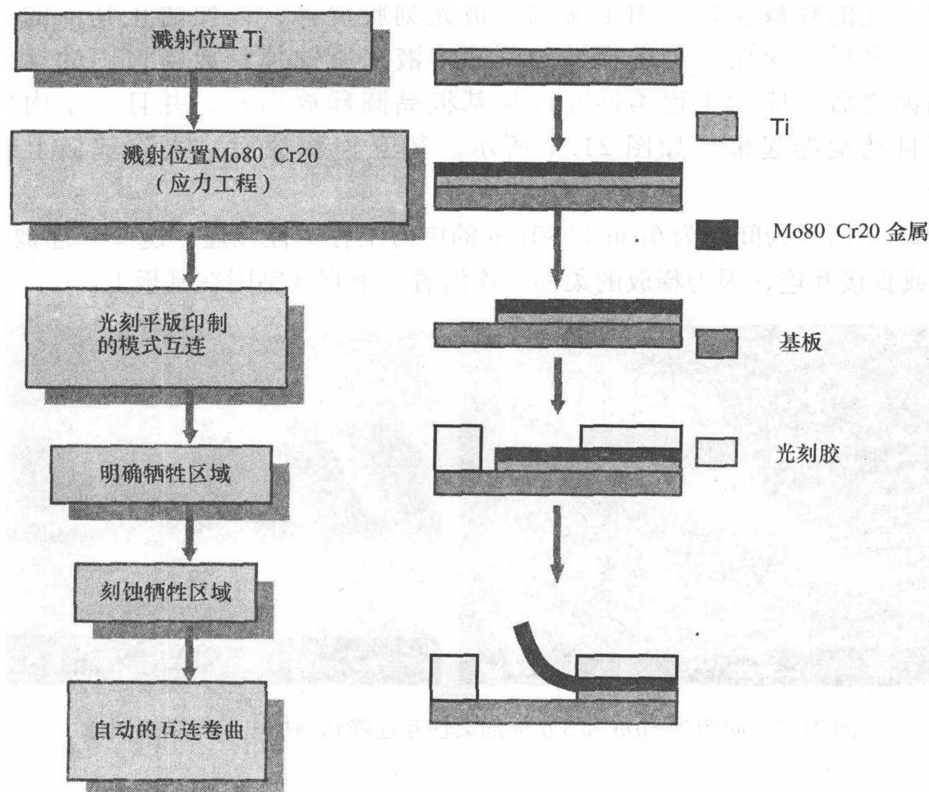


图 21.1　应力工程柔性互连的制造过程

为了使整个薄层内的内应力梯度基本一致，在溅射工具中运用了一个旋转行星系统，形成应力工程柔性互连的薄带状金属在一个溅射沉积系统完成沉积。在这个溅射沉积系统中，基板在行星系统中运行。与天体的运行类似，基板绕其中心自转，同时围绕沉积系统的中心公转。而溅射枪用于夹持供沉积的目标金属，溅射枪则位于基板中心的轨道上。

虽然 Mo80Cr20 合金的力学性能很好，且能适用于应力工程的应用，但是其导电性等电学性质却不如金和铜等导电材料。为了提高互连的导电性能，通常在 Mo80Cr20 薄带金属上溅射一层厚约 1μm 的金层。因为金的弹性模量较低且和厚度较小，从而保证了互连能够维持其柔性。

完成直流溅射后，通过光刻法来刻画应力工程柔性互连的几何形状。

为了防止应力工程柔性互连从基板上脱落，互连结构的一端需要通过钛粘附层固定在基板上，而另一端则从基板上脱模。而且，到目前为止，Mo80Cr20 薄膜层都是通过钛粘附层而粘附在基板上。接下来，通过刻蚀钛层来释放应力工程柔性互连。为了得到这类释放结构，再次使用光刻法来确定一个释放窗口。

首先，在基板晶圆上涂上一层光刻胶。光刻胶层完成塑型后，被用来生成柔性互连的释放窗口。固定端仍然被光刻胶覆盖，以便防止其下的钛层被刻蚀掉。之后，采用一种选择性的刻蚀溶液来腐蚀掉释放窗口内的钛层。在湿法刻蚀之后，应力工程柔性互连从基板晶圆释放出来，并且由于内应力的放松而自动地卷起来，如图 21. 1 所示。待互连释放后，去除基板上剩余的光刻胶。

图 21. 2 所示为间距为 6μm 和 80μm 的应力工程柔性互连。这些互连被称作线性互连或直接互连，因为释放的柔性互连沿着一条直线粘附在基板上。

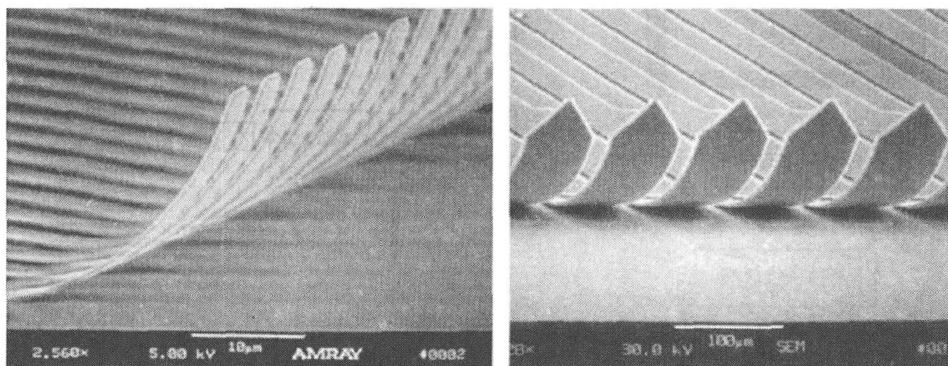


图 21. 2　间距为 6μm 和 80μm 的柔性互连阵列扫描电子显微镜图像

21. 3. 2　J-弹簧柔性互连

以上所讨论的线性弹簧都有很好的板外柔性。然而，板内柔性，特别是沿着线性弹簧轴线方向的板内柔性，可以通过适当的改进设计而提升。因此，有人设计出了一种被称为“J-弹簧”的新型互连。它是因在未释放阶段形状呈 J 形而得名的。J-弹簧兼具良好的板内柔性和板外柔性。能通过调整不同的几何参数来改变 J-弹簧的柔性，如线性段的长度（L）、宽度（W）、圆弧段的内径（R）、和圆弧段的包角（α）等，如图 21. 3 所示。图 21. 4 所示为一个包角为 90°的 J-弹簧阵列。

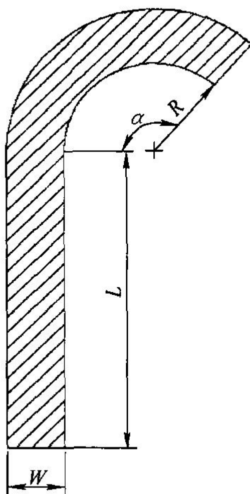


图 21.3　J-弹簧示意图

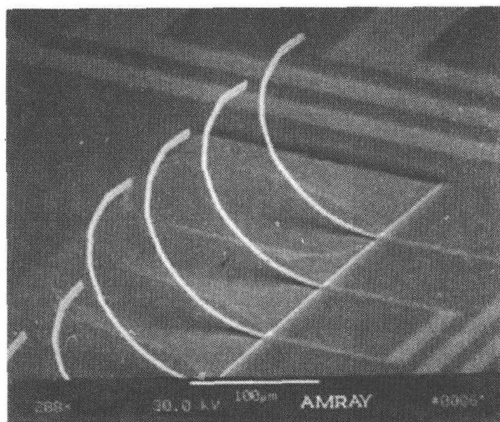
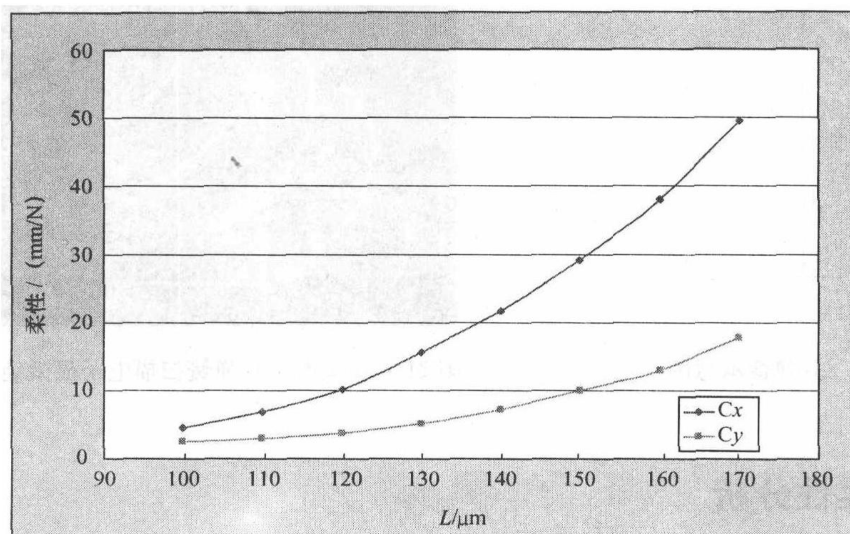


图 21.4　释放的 J-弹簧扫描电子显微镜图像

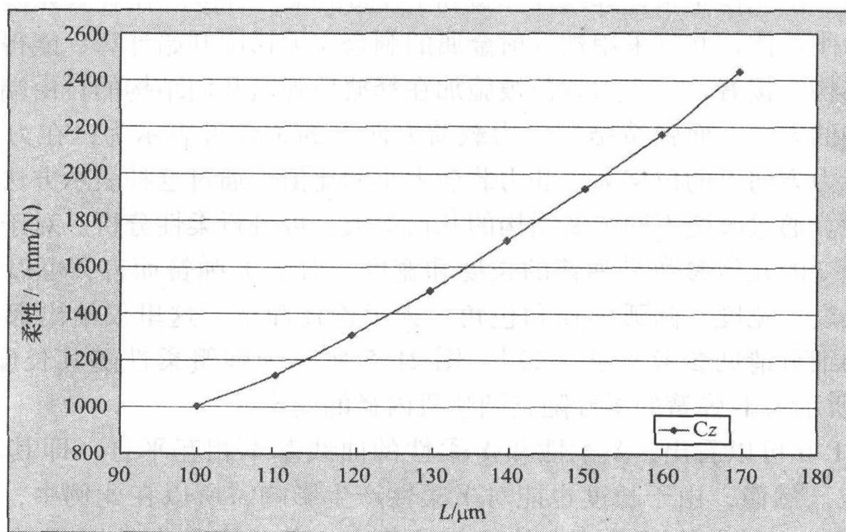
21.4　柔性分析

可采用有限元模型来计算线性弹簧和 J 弹簧的柔性程度。在有限元模型中，基板被建模为刚性体，并且采用被溅射金属的剩余应力梯度开始计算，能得到释放后弹簧几何结构。接着，一个力载荷被施加在释放后弹簧几何结构的自由端，以便分析弹簧结构的柔性。而弹簧结构沿力载荷方向上的柔性可表示为，在力的作用点处，弹簧沿力方向上的位移大小和力载荷大小的比值。通过这种表示方法，可计算弹簧的柔性。通过改变不同弹簧结构的几何参数，可进行柔性分析。对于线性弹簧而言，可改变的几何参数是弹簧的长度和宽度。对于 J-弹簧而言，可以改变的几何参数是长度、宽度、圆弧半径和包角。为了论述简洁，这里仅给出部分分析结果，更多的细节请见参考文献 [25]。图 21.5 所示为弹簧柔性随其长度的变化，而图 21.6 所示为 J-弹簧的柔性随其圆弧段内径的变化。

从图 21.6 可以看出，X 柔性和 Y 柔性的曲线基本相互平行，即其增加的幅度基本一致。然而，由于长度也能对 Y 柔性产生影响，所以在此例中，Y 柔性通常大于 X 柔性。最大的 Y 柔性大约比初始值大 4 倍，而最大的 X 柔性大约比初始值大 8 倍。这是因为 Y 柔性值同时受长度 L 和半径 R 的影响，而 X 柔性通常主要受半径 R 的影响。虽然 Z 柔性的大小和增长速率都大大高于平面柔性，但是与 Y 柔性类似，其最大值仍然大约只比初始值大 4 倍。半径 R 的增加，不仅会增加力矩臂，还会提高释放高度。由于这些效应，半径 R 对 J-弹簧的柔性也有很大影响。



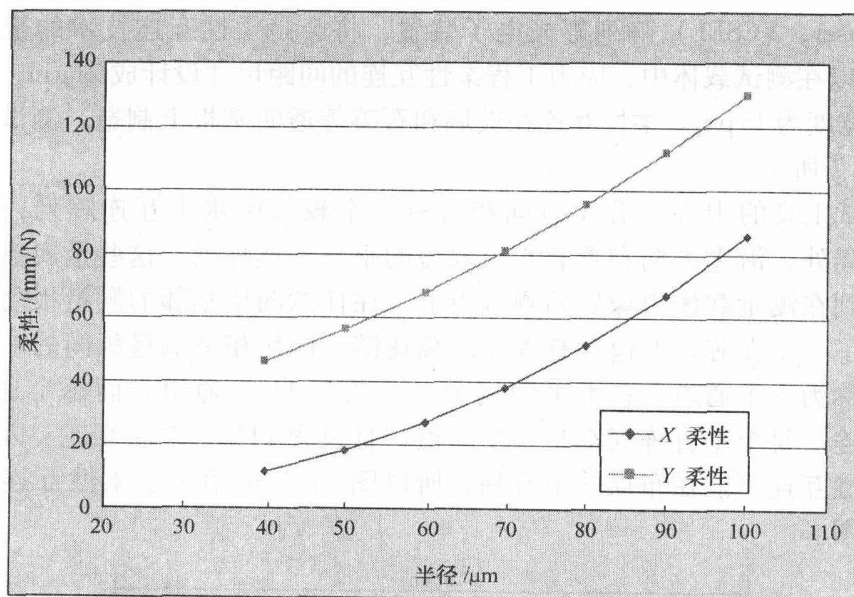
a)



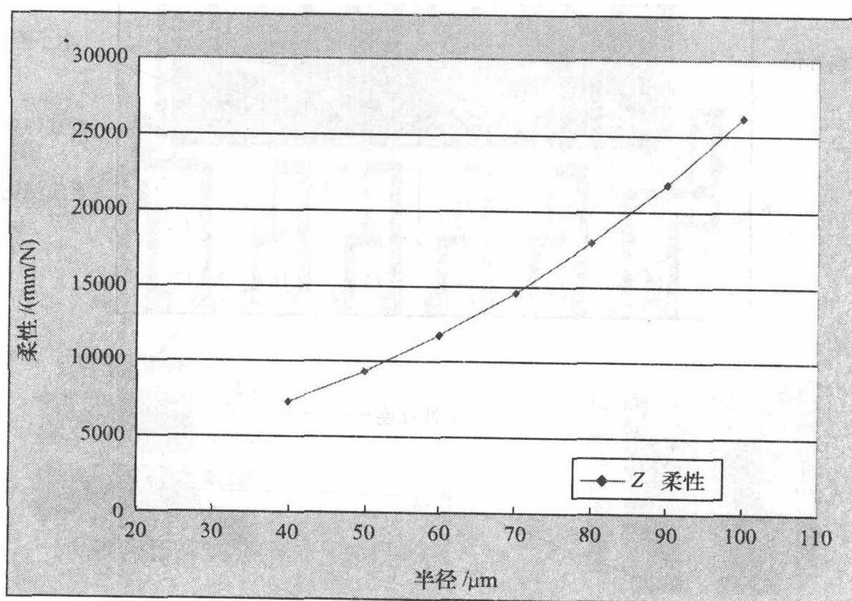
b)

图 21.5 板内和板外柔性随其长度的变化

a）板内 b）板外



a)



b)

图 21.6 J-弹簧板内和板外柔性随半径的变化

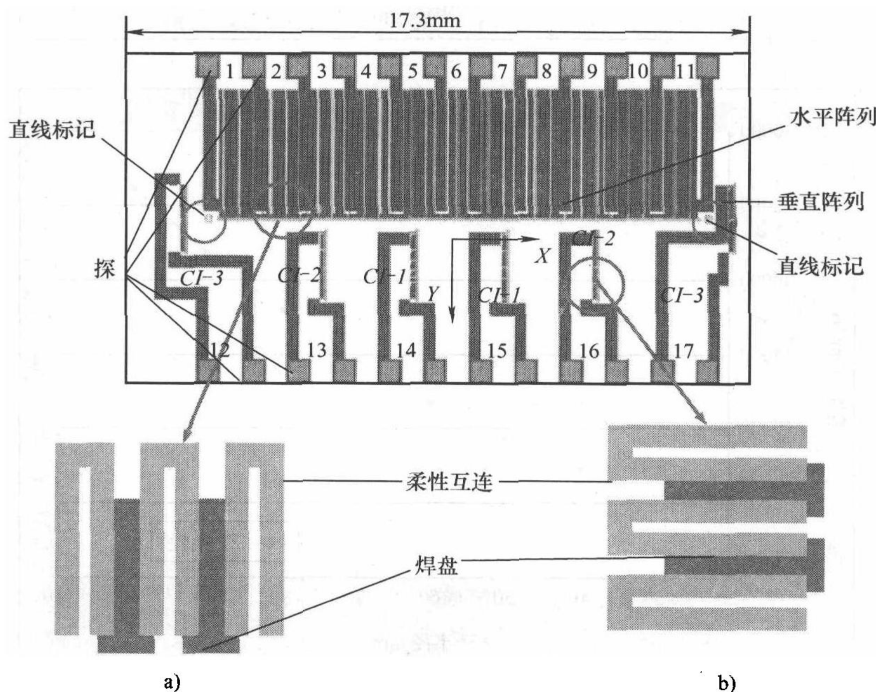
a）板内 b）板外

21.5 柔性互连的装配工艺

柔性互连中热机械的可靠性，可以通过进行加速型热循环测试来评估。首先，把其测试载体制造和装配好。高密度垂直孔表面-发射激光（Vertical Cavity Surface-

Emitling Laser，VCSEL）阵列等光电子装置，将会是柔性互连技术的重要应用之一[26]。所以在测试载体中，应力工程柔性互连的间距尺寸设计成 21μm，而线性柔性互连的宽度为 17μm。柔性互连在玻璃和石英等透明基板上制造。测试载体的布置如图 21.7 所示。

在测试工具的中心，沿 X 方向布置有一个较长的水平互连阵列；在偏离 X 轴一定距离处，沿 Y 方向布置有 6 个较短的垂直互连阵列。这些金属痕量则被从柔性互连到在测量载体边缘处的测量板上。在任意两块相邻的测量板之间，柔性互连形成了一个在芯片上包含有焊盘的菊花链。两块相邻测量板间的一个完整的顺序链环称为一个通道。在水平阵列中，一共有 11 个通道，而每个通道有 100 个柔性互连。每个垂直阵列都是一个通道，且包含 110 个柔性互连。因为其尺寸较小，柔性互连不能在布局图中看到，所以图 21.7 也给出了柔性互连和焊盘的放大示意图。



a)　　　　b)

图 21.7　测量载体的布局图

a）水平阵列放大图　b）垂直阵列放大图

通常，把柔性互连装配到基板上可采用两种不同的工艺：①柔性互连与焊盘形成滑动接触连接，而通过在其角落处应用粘结剂，能把基板固定；②用底部填充技术在芯片上装配基板。这两种装配方法都能在室温条件下进行，因而它们能消除热膨胀引起的互连和焊盘之间的不重合度。装配的过程用紫外光固化而使得其需要较少的装配时间。

21.5.1　滑动接触封装

在装配之前，把芯片和释放后的应力工程柔性互连及其基板清洗干净。在丙酮、甲醇、异丙醇等中漂洗之后，基板（含柔性互连）和芯片还需在氧等离子中清洗，以除去有机污染物。如图 21.8 所示，首先，把带有柔性互连的石英基板放置在固定的台子上，并且通过真空维持；然后，把粘结剂涂在长方形硅芯片的四个角落，这种粘结剂可通过紫外线固化；之后把硅芯片装在可移动的台子上。芯片固定后，进行粗调整定位，以保证柔性互连的尖端不接触焊盘；采用两个定位标记分别来标记柔性互连和焊盘；粗定位之后，把基板向芯片方向移动，从而形成柔性互

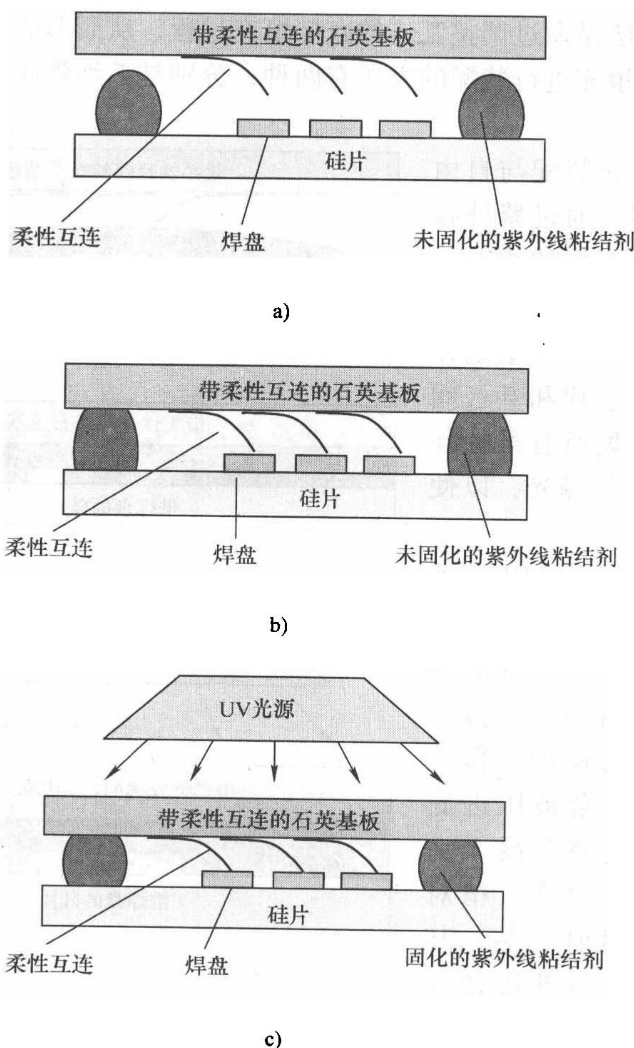


图 21.8　滑动连接装配过程

a）对接前（粘结剂未固化）　b）对接后（粘结剂未固化）

c）紫外线照射（粘结剂固化）

连和焊盘间的电气连接。这个移动过程可通过观察显微镜中的光学图像来控制，以避免过度修平。同时，进行精确定位调整，来确保电气连接的可靠性。在芯片向下移动的过程中，芯片上的粘结剂也会接触基板。

一旦定位的精确调整完成，用一束紫外线照射装配体约 1 ~ 2min，用来确定最终位置。紫外光曝光强度是 70MW/cm²。在此装配体中，柔性互连的尖端在没有任何封装的情况下与焊盘接触，因此这些尖端能在基板上自由滑动。

21.5.2 非焊接的底部填充封装

第二种装配方法是通过调整互连的底部填充过程，从而形成互连与焊盘间的电气连接。通过底部填充进行装配的方法有两种，分别是毛细管底部填充装配和无流装配。

毛细管底部填充装配与自由滑动接触装配相似。通过紫外曝光最终确定芯片与基板的相对位置之后，把底部填充胶分散在封装的一条或两条边上。在毛细作用下，底胶会流进芯片和基板间的间隙，而且会包裹所有柔性互连。再进行一次紫外曝光，以便固化底部填充胶。

在无流装配中，使用紫外线可固化的透明底胶来配合光学对准。在对准之前，先把底胶涂在芯片上。在粗对准之后，把基板向芯片方向移动。移动过程中，柔性互连会被压进底胶中。当柔性互连完全浸入在底胶中时，进行精对准。精对准之后，紫外线照射封装，其紫外线强度与自由滑动接触封装中的强度基本相同。曝光时间大约为 3min。其装配过程如图 21.9 所示。

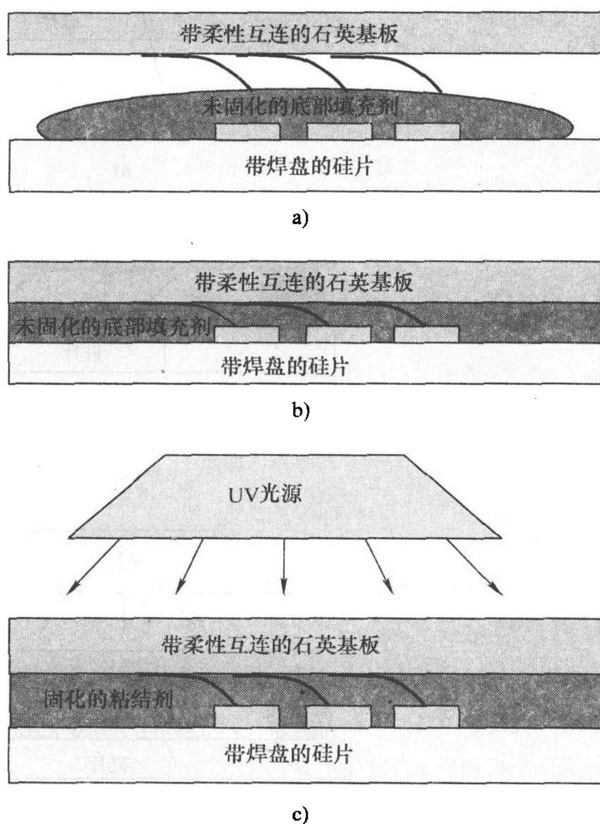


图 21.9 非焊接底部填充封装的装配过程
a）对接前（粘结剂未固化） b）对接后（粘结剂未固化）
c）紫外线照射（粘结剂固化）

21.6 底部填充封装的加速热循环测试

在完成装配之后，对封装进行热循环测试，以便评估封装的热机械可靠性。在热循环之前，先在室温下测量不同顺序链的电阻，并把这个电阻视作基准电阻。这个空气到空气的热循环测试是基于标准 JESD22-A104-B[27]。参考测试标准导则，最高的接触温度（T_{max}）选定为 125℃，低于底胶的玻璃转化温度。测试开始时，为热循环测试选定了两个温度范围：一个是 30 ~ 125℃，另一个是 -55 ~ 125℃。温度的变化率是 15℃/min。在最高温度和最低温度时，温度保持时间均为 10min。在进行热循环测试的过程中，测量其电阻值，以便评估热机械的可靠性。图 21.10 给出了加速热循环测试过程中阻值的变化情况。从加速热循环测试得出的结论总结如下：

金属的电阻值随着温度（T）的改变而变化，纯金属的热阻系数（TCR）通常在 4×10^{-3}/K 左右，而合金的热阻系数通常相对较低[28]。从图 20.10 所示数据可知，TCR（变量 α）可以按下式估算：

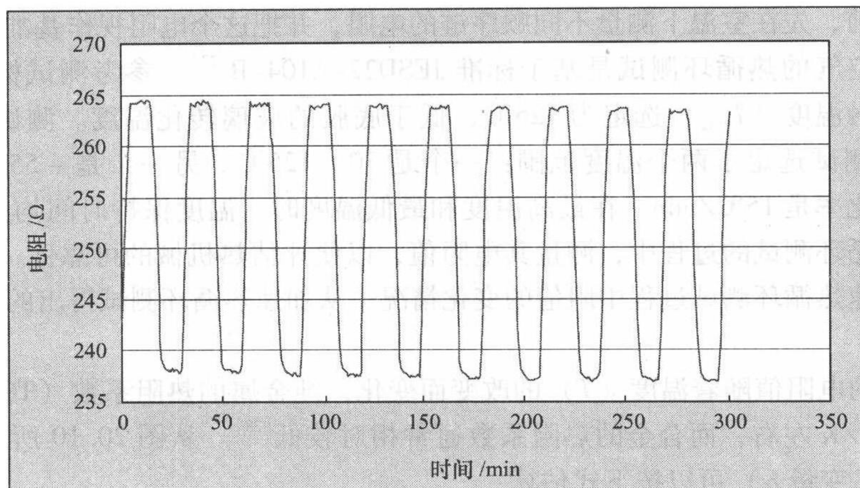
$$\alpha=\frac{\Delta R}{R_0\Delta T}\approx1.2\times10^{-3}\sim2.0\times10^{-3}/\mathrm{K}$$

式中，α 为热阻系数（TCR）；R_0 为实验开始时室温下的电阻值；ΔR 为从最低温度到最高温度的电阻的增加值；ΔT 为热循环中温度的变化范围。

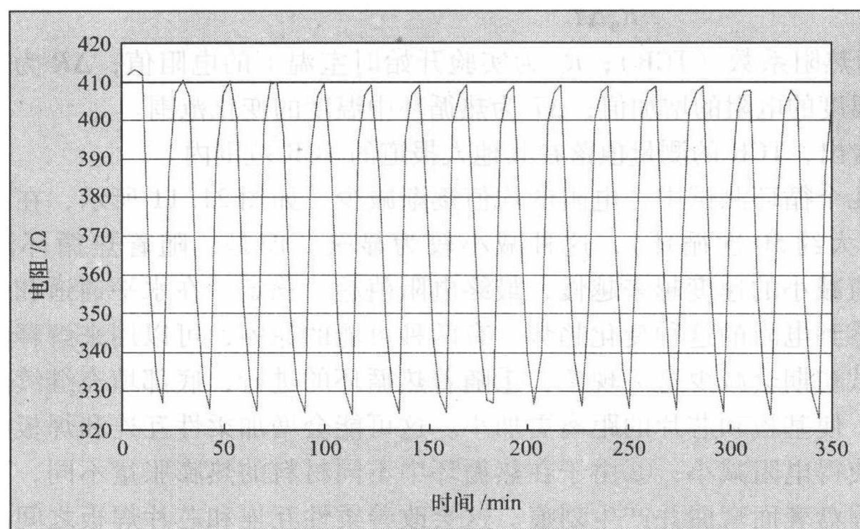
可以看出，TCR 的测量值落在其他人报道的 TCR 范围内。

在前几个循环测试中，电阻的均值逐渐减少。如图 21.11 所示，在测试的前 1500min（大约 50 次循环），这种减小较为显著。但是，随着热循环测试的进行，电阻值减小的速度越来越慢，最终电阻值趋于稳定。在水平通道和垂直通道中，都观察到电阻的这种变化趋势。有两种可能的原因，可以用来解释电阻值在热循环测试初期会减少这一现象：①随着热循环的进行，底部填充继续进一步固化和收缩，使基板和芯片的距离更加小。这可能会增加柔性互连和焊板的接触面积，因此使得电阻减小；②由于在热循环中不同材料的热膨胀量不同，互连尖端会在芯片焊盘表面弯曲并产生划痕。这会改善柔性互连和芯片焊板之间的电气连接，因此电阻将会减小。人们把前几个循环中阻值减小的现象定义为“烧焊”(burn-in)。

烧焊的另一个特性是，热循环过程中（甚至是在有中断的情况下），烧焊过程是不可逆转的。图 21.11 给出了热循环中有人为中断的情况下电阻的变化情况。在这个测试中，热循环进行 2500min（80 次循环）后，测试中断约几个小时，之后继续进行剩余的热循环测试约 1500min（40 次循环）。可以看出，在热循环测试的中断过程中，电阻值基本保持不变。然而，一旦热循环继续在烧焊阶段进行，电阻值将继续减小。



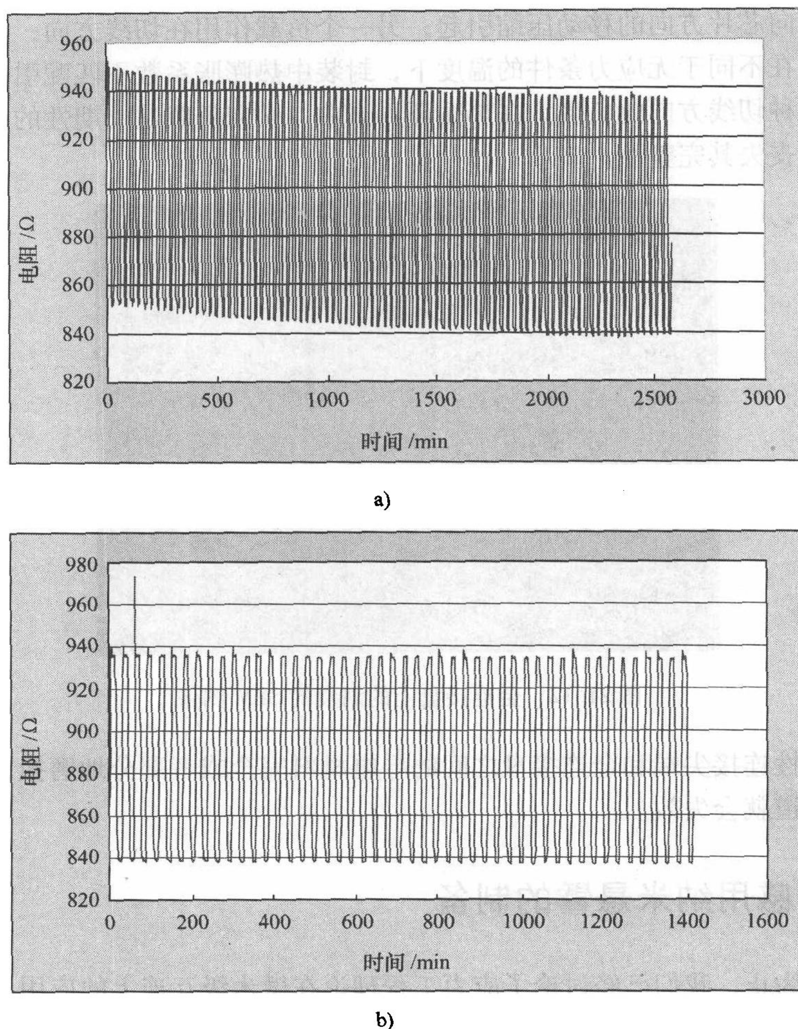
a)



b)

图 21.10 在热循环测试中阻值随温度的变化

a) 30～125℃ b) -55～125℃



a)

b)

图 21.11　电阻的“烧焊”行为

a）头 80 次循环的情况　b）头 80 次循环后人为中断几小时再进行的 80～120 次循环的情况

21.7　自由接触封装的热循环

为了防止自由接触封装中的电气连接因为污染而损坏，封装的测试通常需要在密闭容器中进行。其测试结果与非焊接/底部填充封装的测试结果相似。在热循环测试后，对芯片的金连接盘进行检查，可在其上找到划痕。如图 21.12 所示，每块连接盘上各有两道划痕。这些痕迹位于连接盘的接触区域内，其宽度与应力工程柔性互连的宽度相同，是柔性连接的尖端在连接盘用力擦拭而形成的。

如下的解释说明了这些划痕产生的原因。柔性互连和金连接盘之间的接触界面处，有两种机械负载：第一种负载是垂直压缩载荷（垂直于金连接盘），其由装配

过程中基板向芯片方向的移动压缩引起；另一个负载作用在切线方向，与金连接盘表面平行。在不同于无应力条件的温度下，封装中热膨胀系数不匹配引起的差异位移导致了这种切线方向的负载。在热循环测试中，切向负载是周期性的，并导致自由接触逐渐丧失其完整性。

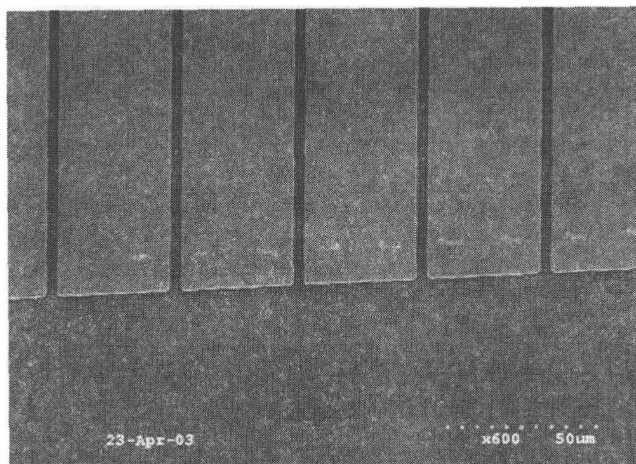


图 21.12 金连接盘上的划痕的 SEM 图像

一旦柔性连接尖端和金连接盘之间的导电材料完全或者部分地磨损，自由接触封装中的通道就会失效。

21.8 传感用纳米悬臂的制备

到目前为止，我们已经讨论了应力工程理论在微米级互连上的应用。现在，我们将讨论其在纳米级传感元器件上的可能应用。在正在进行的研究中，我们采用电子束平板刻法和剥离工艺来制造纳米悬臂阵列。剥离工艺能提供具有精微特征的高保真图样结构（Pattern）。这些工艺能与吐丝工艺或电子束蒸发方法等无法提供显著侧壁覆盖的沉积方法良好地配合。

溅射沉积方法也能提供多方向的高内应力梯度，并且能提供侧壁覆盖，因此也使剥离过程变得更加复杂。溅射沉积过程中会形成侧壁覆盖，这是因为被溅镀的原子会随机地以不同的角度沉积在旋转的基板上。目前，在应力工程悬臂梁的制造中，主要有两种剥离方法：单层防蚀涂层法和双层防蚀涂层法，如图 21.13 所示。在通过吐丝工艺生成光刻胶层之前，先沉积一层牺牲金属层，它能在之后被选择性地刻蚀掉，从而释放出已刻画的悬臂结构。在双层防蚀涂层方法中，通过吐丝工艺在一层较厚的异丁烯酸甲酯（Methylmethacrylate，MMA）防蚀涂层上，涂抹了一层较薄的聚甲基丙烯酸甲酯（Polymethylmethacrylate，PMAA，即有机玻璃）防蚀涂层。而在单层防蚀涂层方法中，只用到了正保护层，如 PMMA。在这两种工艺方法

中，防蚀涂层的总厚度与沉积金属层的厚度之比至少要为 7:1，否则剥离过程会变得十分困难[29]。

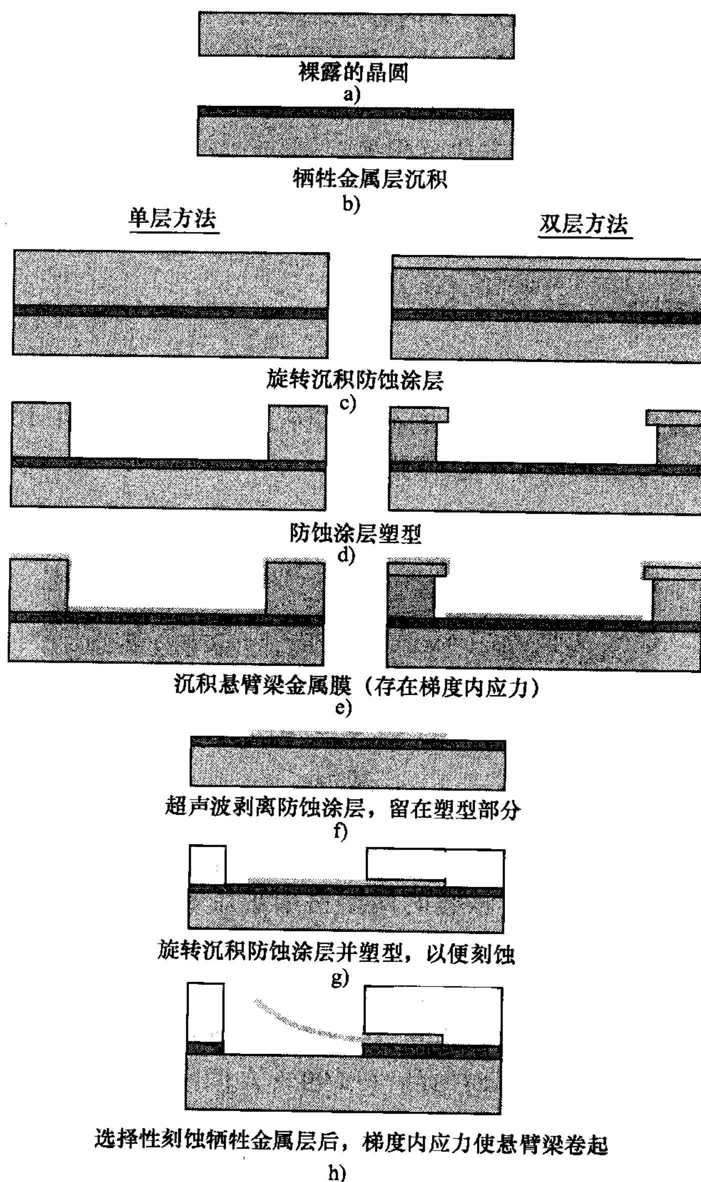


图 21.13　纳米悬臂梁制备步骤（含剥离过程）

纳米悬臂梁的制造步骤如图 21.13 所示。在一个裸露的晶圆上（见图 21.13a），先沉积一层薄的牺牲金属层（见图 21.13b）。在单层方法中，通过旋转把 PMMA 沉积在晶圆上，并在其上刻画出悬臂梁样式。在双层方法中，通过旋转把一层 MMA 厚层沉积在晶圆上，其后再沉积一层 PMMA 薄层（见图 21.13c）。通过电子束平板刻法工具对这两层防蚀涂层进行塑型。在处理过程中，因为 MMA 基

层的曝光敏感度比 PMMA 顶层更强，所以 PMMA 正下方的部分 MMA 也被去除了，效果如图 21.13d 所示。在单层和双层防蚀涂层中，均按照内应力原理沉积悬臂梁金属膜 Cr，以便沉积后的金属膜 Cr 内存在内应力（见图 21.13e）。之后，在超声波浴中使用丙酮来进行剥离过程。对于金属薄膜的纵横比较小，则需要通过机械抛光来完成剥离过程，如使用丙酮浸泡过的擦拭器轻柔地擦拭（见图 21.13f）。一旦弹簧金属沉积完成，通过旋转方法沉积第二层防蚀涂层，并对其进行塑型，以便定义一个释放窗口来选择性地刻蚀牺牲金属层（见图 21.13g）。在选择性地刻蚀牺牲金属层后，受内应力的金属条则会卷成自由支撑的悬臂梁（见图 21.13h）。

21.8.1 制造结论

对图 21.14 所示的悬臂梁结构进行了研究。该悬臂梁组由一组长 10μm 的悬臂梁组成。悬臂梁宽度在 10～100nm 的彼此间隔为 10nm，宽度在 100～1000nm 的彼此间隔为 100nm。每组对应 5 个悬臂梁。

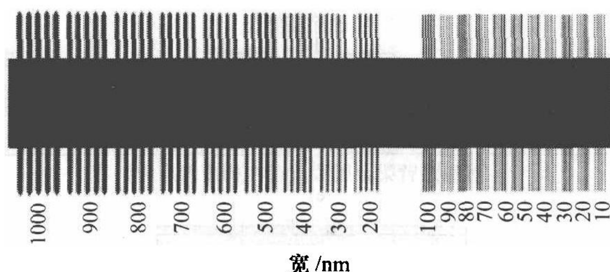


图 21.14 1μm 长悬臂梁阵列的掩膜设计（宽度范围为 10～1000nm）

在低压氩气和高压氩气下溅镀的两层铬层被用来制造厚度为 25～250nm 的悬臂梁。在部分情况下，在悬臂梁的上表面上，沉积有一层厚度小于 50nm 的金薄膜层，它能增加表面对蛋白质和抗体的粘附性。

薄膜沉积是通过 PVD-300Unifilm™ 单膜磁电管溅镀系统进行的。该系统通常能够程序化地可再生地沉积非常均匀的（>99%）同质薄膜，且采用了一个电脑控制的两个自由度（轨道和旋转）的行星系统及一个校准装置。该校准装置用于校准沉淀速率与沉积位置的关系。图 21.15 所示为校准后的内应力随氩气压力的变化情况。尽管沉淀金属层的应力主要由氩气压力决定，但是应力值显示出，应力由沉积力改变而微弱变化。在沉积一定厚度的薄膜后，通过测量标准 4in 硅晶圆的曲率能获得金属薄膜的应力值。其测量结果如图 21.15 所示[30]。从图中可以看出，PVD-300Unifilm™ 单膜磁电管溅镀系统沉淀的单层铬膜只含拉伸内应力，因此悬臂梁的应力梯度可通过沉积两层铬膜来实现。并且，在两层铬膜中，顶层的拉伸内应力值高于底层。

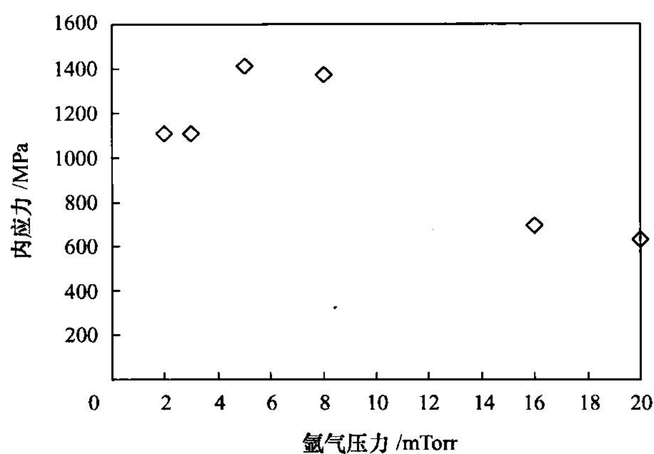
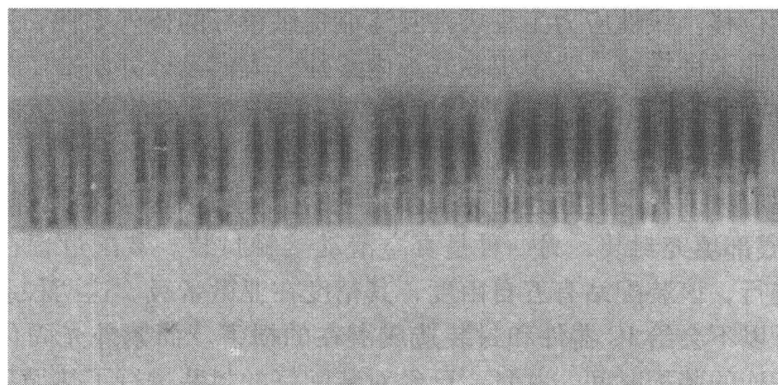
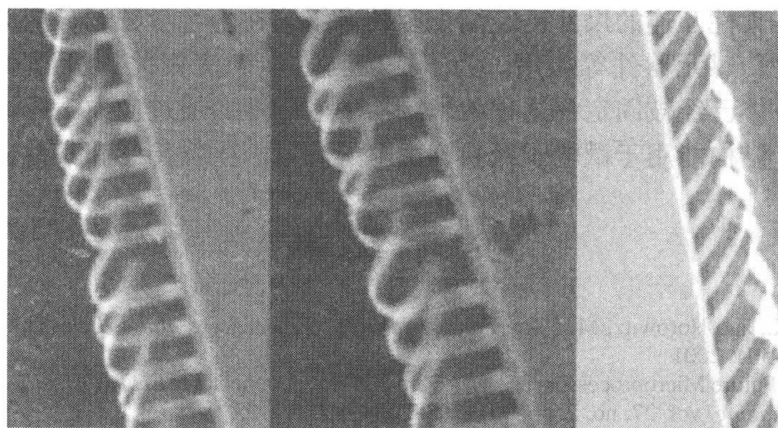


图 21.15　沉积金属层的内应力随氩气压力的变化情况

图 21.16 所示为选择性地刻蚀牺牲金属层之后纳米悬臂梁的局部清晰图。该图是通过视频显微镜（见图 21.16a）和扫描式电子显微镜（见图 21.16b）拍摄的。



a)



b)

图 21.16　释放后的自由支撑纳米悬臂梁局部清晰图像

a）视频显微镜图像　b）扫描电子显微镜图像

可以看到，纳米悬臂梁按照设计卷曲起来了。

21.9 总结

应力工程柔性互连是一项基于沉积金属薄膜的新型技术。这种金属薄膜是通过直流磁电管溅镀而沉积得到的，且沿其厚度方向金属薄膜内具有一定的应力梯度。由于其制造过程的基础是光刻法，应力工程柔性互连能满足下一代微电子封装中高密度芯片对芯片层面上互连微间距的需求。而且，其制造过程与前端晶圆级集成电路制造过程相兼容。这种互连具有良好的机械柔性，释放后又具有很高的清洁度，这使得非焊封装和真空滑行封装等新型封装结构成为可能。非焊封装和自由滑动接触封装等技术极大地降低了其制造时间和成本，同时也符合环保型封装技术的发展趋势。另一个潜在的优势是，上述工艺步骤不需要高温条件，而高温条件可能导致 IC 器件的损坏和额外的热应力。

互连的柔性对热机械可靠性是十分重要的。因为它能承受由热膨胀系数不匹配而产生的差异位移。线性应力工程柔性互连能提供很好的板外柔性，这种柔性能满足互连第一层的柔性需要。为了提高其板内柔性，人们设计并制造了另一种被称为“J-弹簧”的应力工程柔性互连。而“J-弹簧”在释放之后能产生螺旋的无支撑结构，这种结构的板内柔性比线性应力工程柔性互连更高。

为了实现应力工程柔性互连的无焊接封装，人们开发了两种无焊的装配工艺：一种是无焊/底部填充封装，另一种是真空滑动接触封装。装配过程在一个光学对准装配站上进行，该装配站有五自由度，其精度在亚微米级。这两种装配都能在室温下进行，所以不会给 IC 器件和封装造成潜在的损害。而紫外光固化则能极大地减少了柔性互连的装配时间。并且，已经对装配好的封装进行了热循环测试，以便评估封装的热机械可靠性。

应力工程柔性互连的尺寸已经缩小至纳米级。在生物学领域，应力工程柔性互连能用于生物传感元器件等应用。为了探测与人类癌症相关的极低水平的循环抗原，单细胞抗体已经被固定在这种纳米结构中。因此，通过应力工程原理制造的微米结构和纳米结构能用于微电子封装、微电子测量、生物传感和其他应用中。

参考文献

1. Ho, R., Mai, K., and Horowitz, M., "The Future of Wires," *Proceedings of the IEEE*, vol. 89, no. 4, pp. 490–504, 2001
2. Hofstee, H.P, "Future Microprocessors and Off-Chip SOP Interconnect," *IEEE Transactions on Advanced Packaging*, vol. 27, no. 2, pp. 301–303, 2004
3. International Technology Roadmap for Semiconductor – 2002 Update, http://public.itrs.net/, 2002
4. Lau, J.H. and Pao, Y.S., *Solder Joint Reliability of BGA, CSP, Flip Chip, and Fine Pitch SMT Assemblies*, New York: McGraw-Hill, ISBN 0-070-36648-9, 1996

5. Tummala, R.R, ed., *Fundamentals of Microsystems Packaging*, New York: McGraw-Hill, 2001
6. Viswanadham, P. and Singh, P., *Failure Modes and Mechanisms in Electronic Packages*, New York: Chapman & Hall, 1998
7. Ghaffarian, R., "Chip-Scale Package Assembly Reliability," *Chip Scale Review*, Nov 1998
8. Chang, C.S., Oscilouski, A., and Bracken, R.C., "Future Challenges in Electronics packaging," *Circuits & Devices*, vol. 14, no. 2, pp. 45–54, 1998
9. Fjelstad, J., "The Evolution of Area Array Packaging from BGA to CSP," Proceedings of SEMICON Europa, Geneva, Switzerland, April, 1998
10. Fjelstad, J., "Wafer Level Packaging of Compliant CSPs Using Flexible Film Interposers," HDI: The Magazine of High-Density Interconnect, April 1999
11. Kim, Y.G., Mohammed, I., Seol, B.S., Kang, T.G., "Wide Area Vertical Expansion (WAVE™) Package Design for High Speed Application: Reliability and Performance." Proceedings of the 51th Electronic Components and Technology Conference (ECTC), 2001, pp. 54–62
12. Novitsky, J. and Miller, C., "MicroSpringTM Contacts on Silicon: Delivering Moore's Law-type Scaling to Semiconductor Package, Test and Assembly", Proceedings of 2000 HD International Conference on High-Density Interconnect and Systems Packaging (SPIE Vol. 4217), Colorado, USA, p. 250, 2000
13. Tracy, N.L., Rothenberger, R., Copper, C., Corman, N., Biddle, G., Mattews, A., McCarthy, S., "Array Sockets and Connects Using MicroSpringTM Technology," 26th IEEE/CPMT International Electronics Manufacturing Technology Symposium, Oct 2000, pp. 129–140
14. Patel, C.S., Martin, K.P., Meindl, J.D., "Performance Issues in High-Density Printed Wiring Board Design for High I/O Compliant Wafer Level Packages," 2nd Annual Semiconductor Packaging Technologies Symposium, July 1999
15. Bakir, M.S. Bakir, H.A. Reed, H.D. Thacker, P.A. Kohl, K.P. Martin, and J.D. Meindl. "Sea of leads (SoL) ultrahigh density wafer-level chip input/output interconnections for gigascale integration (GSI)," IEEE Transactions on Electron Devices, vol. 50, no. 10, October, 2003, pp. 2039–2048
16. Bakir, M.S., Reed, H.A., Kohl, P.A., Martin, K.P., and Meindl, J.D., "Sea of Leads Ultra High-Density Compliant Wafer-Level Packaging Technology", Proceedings of 52nd Electronic Components and Technology Conference, San Deigo, CA, p. 1087, 2002
17. Zhu, Q., Ma, L., and Sitaraman, S.K., "Design and Fabrication of β-Helix – an Off-Chip Interconnect", Proceedings of ASME International Mechanical Engineering Congress (ASME- IMECE), New Orlean, LA, 2002
18. Zhu, Q., Ma, L., and Sitaraman, S.K., "Design Optimization of One-Turn Helix – a Novel Compliant Off-Chip Interconnect," *IEEE Transactions on Advanced Packaging*, vol. 26, no. 2, pp. 106–112, 2003
19. Zhu, Q., Ma, L., and Sitaraman, S.K., "Development of G-Helix Structure as Off-Chip Interconnect," *Journal of Electronic Packaging*, ASME Transactions, vol. 126, pp. 237–246, 2004
20. Kacker, K., Sokol, T., and Sitaraman, S.K., "FlexConnects: A Cost-Effective Implementation of Compliant Chip-to-Substrate Interconnects," Proceedings of 57th Electronic Components and Technology Conference, IEEE-CPMT and EIA, Reno, NV, pp. 1678–1684, 2007
21. Smith, D.L. and Alimonda, A.S., "A New Flip Chip Technology for High-Density Packaging", Proceedings of 46th Electronic Components and Technology Conference, pp. 1069, 1996
22. Ma, D.L.; Zhu, A. Q.; Sitaraman, S.; Chua, C. L.; Fork, D. K., "Compliant cantilevered spring interconnects for flip-chip packaging." Proceedings of the 51st Electronic Components and Technology Conference, May 29-June 1, 2001, Orlando, FL., pp. 761–766
23. Hoffman, D.W. and Thornton, J.A., "Internal Stresses in Cr, Mo, Ta and Pt Films Deposited by Sputtering from a Planar Magnetron Source", *Journal of Vacuum Science Technology*, vol. 20, no. 3, p. 355, 1982
24. Windischmann, H., "Intrinsic Stress in Sputter-Deposited Thin Films", *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences*, vol. 17, no. 6, p. 547, 1992
25. Ma, L., Zhu, Q and Sitaraman, S.K., "Mechanical and Electrical Study of Linear Spring and J-Spring," Proceedings of the ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, November, 2002, New Orleans, LA, IMECE2002/EPP-39683

26. Chua, C.L., Fork, D.K., and Hantschel, T., "Densely Packed Optoelectronic Interconnect Using Micromachined Springs", *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 14, no. 6, p. 846, 2002
27. JESD22-A104-B, "JEDEC Standard – Temperature Cycling", JEDEC Solid State Technology Association, Electronic Industries Alliance, July, 2000
28. Pascoe, K.J., *Properties of Materials for Electrical Engineers*, New York: Wiley, ISBN 0–471–66911–3, p. 163, 1973
29. Klein, K.M., Zheng, J., Gewirtz, A., Sarma, D.S.R., Rajalakshmi, S., and Sitaraman, S.K., "Array of Nano-Cantilevers as a Bio-Assay for Cancer Diagnosis," Proceedings of 55th Electronic Components and Technology Conference, IEEE-CPMT and EIA, Orlando, FL, pp. 583–587, 2005
30. Klein, K.M. and S.K. Sitaraman. "Compliant stress-engineered interconnects for next generation packaging," Proceedings of the ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, Anaheim, CA, November 13–19, 2004, IMECE2004-61990

相关参考资料

Archard, J.F., "Contact and Rubbing of Flat Surfaces", *Journal of Applied Physics*, vol. 24, no. 8, p. 981, 1953

Akyuz, F.A. and Merwin, J.E., "Solution of Nonlinear Problems of Elastoplasticity by Finite Element Method", *AIAA Journal*, vol. 6, p. 1825, 1968

Antler, M., "Sliding Wear of Metallic Contacts", *IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology*, vol. CHMT-4, no. 1, p. 15, 1981

Barber, J.R. and Ciavarella, M., "Contact Mechanics", *International Journal of Solids and Structures*, vol. 37, p. 29, 2000

Begley, M.R. and Hutchinson, J.W., "Plasticity in Fretting of Coated Substrates", *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 62, p. 145, 1999

Campbell, D.S., "Mechanical Properties of Thin Films", in *Handbook of Thin Film Technology*, Edited by Maissel, L.I. and Glang, R., New York: McGraw-Hill, p. 12, 1970

CINDAS Micrelectronics Packaging Materials Database (version 2.21), Center of Information and Numerical Data Analysis and Synthesis, Purdue Univeristy, 1999

Challen, J.M., Oxley, P.L.B., and Hockenhull, B.S., "Prediction of Archard's Wear Coefficient for Metallic Sliding Friction Assuming A Low Cycle Fatigue Wear Mechanism", *Wear*, vol. 111, p.275, 1986

Chen, J., http://chenjian.virtualave.net/packaging/, 2003

Chidambaram, N.V., "A Numerical and Experimental Study of Temperature Cycle Wire Bond Failure", Proceedings of 41st Electronic Components Technology Conference, Atlanta, GA, p. 877, 1991

Cuomo, J.J., Harper, J.M.E., Garnieri, C.R., Yee, D.S., Attansio, L.J., Wu, C.T., and Hammond, R.H., "Modification of Niobium Film Stress by Low Energy Ion Bombardment During Deposition", *Journal of Vacuum Science Technology*, vol. 20, p.349, 1982

Dais, J.L. and Howland, F.L., "Fatigue Failure of Encapsulated Gold-Beam Lead and TAB Devices", *IEEE Transaction on Components, Hybrids and Manufacturing Technology*, vol. CHMT-1, no. 2, p. 158, 1978

D'Heurle, F.M., "Aluminum Films Deposited by RF Sputtering" *Metallurgy Transaction*, vol. 1, p. 725, 1970

Dumas, G. and Baronet, C.N., "Elasto-plastic Indentation of a Half-space by a Long Rigid Cylinder", *International Journal of Mechanical Sciences*, vol. 13, p. 519, 1971

Emory, R., Emory, R., "Mechanical and Electrical Considerations of Compliant Interconnect", Internal Project Report, Intel Corporation, 2001

Finegan, J.D. and Hoffman, R.W., "Stress and Stress Anisotropy in Evaporated Iron Films", *Journal of Applied Physics*, vol. 30, p. 597, 1959

Gere, J.M. and Timoshenko, S.P., *Mechanics of Materials*, Third Edition, Boston: PWS, 1990

Giannakopoulos, A.E. and Larsson, P.L., "Analysis of Pyramid Indentation of Pressure-sensitive Hard Metals and Ceramics", *Mechanics of Materials*, vol. 25, p. 1, 1997

Giannakopoulos, A.E. and Suresh, S., "A Three-dimensional Analysis of Fretting Fatigue", *Acta Materialia*, vol. 46, no. 1, p. 177, 1998

Grover, F. W., "Inductance Calculations – Working Formulas and Tables", New York: D. Van Nostrand, p. 164, 1980

Hardy, C., Barnet, C.N., and Tordion, G.V., "Elastoplastic Indentation of a Half-space By a Rigid Sphere", *Journal of Numerical Methods in Engineering*, vol. 3, p. 451, 1971

Harper, J.M.E., Cabral Jr., C., Andricacos, P.C., Gignac, L., Noyan, I.C., Rodbell, K.P., and Hu, C.K., "Mechanisms for Microstructure Evolution in Electroplated Copper Thin Films Near Room Temperature," *Journal of Applied Physics*, vol. 86, no. 5, pp. 2516–2525, 1999

Hertz, H., "On the Contact of Elastic Solids", *J. Reine und Angew. Math.*, vol. 92, p. 156, 1882, (in German)

Hills, D.A., Nowell, D., and Sackfield, A., *Mechanics of Elastic Contacts*, Oxford: Butterworth-Heinemann, ISBN 0–750–60540–5, 1993

Hoffmanm R.W., "The Mechanical Properties of Nonmetallic Thin Films", in *Physics of Non-Metallic Thin Films*, NATO Advanced Study Institute Series, Edited by Dupuy, C.H. and Cachard, A., vol. B-14, New York: Plenum, p. 273, 1976

Hoffman, D.W. and Gaerttner, M.R., "Modification of Evaporated Chromium by Concurrent Ion Bombardment", *Journal of Vacuum Science Technology*, vol. 17, p.425, 1980

Iscoff, R., "Demands For Higher Speed and Greater Accuracy Are Driving the Die Placement Equipment Market", *Chip Scale Review*, Jan–Feb, 2001

Johnson, K.L., *Contact Mechanics*, U.K.: Cambridge University Press, ISBN 0-521-34796-3, 1985

Kapoor, A., "A Re-evaluation of the Life to Rupture of Ductile Metals By Cyclic Plastic Strain", *Fatigue Fracture Engineering Material Structure*, vol. 17, no. 2, p. 201, 1994

Kasap, S.O., *Principles of Electronic Materials and Devices*, Second Edition, New York: McGraw-Hill, ISBN 0-072-45636-1, p. 111, 2001

Kim, W., Madhavan, R., Mao, J., Choi, J., Choi, S., Ravi, D., Sundaram, V., Sankararaman, S., Gupta, P., Zhang, Z., Lo, G., Swaminathan, M., Tummala, R., Sitaraman, S., Wong, C.P., Iyer, M., Rotaru, M., and Tay, A., "Electrical Design of Wafer Level Package on Board for Gigabit Data Transmission," Proceedings of Electronics Packaging and Technology Conference, Singapore, pp. 150–159, 2003.

Kragelsky, I.V., *Friction and Wear*, London: Butterworths, 1965

Lau, J.H., *Flip Chip Technologies*, New York: McGraw-Hill, ISBN 0-07-036609-8, 1995

Lau, J.H., ed., *Flip Chip Technologies*, New York: McGraw-Hill, 1996.

Lau, J.H., Rice D.W., and Avery, P.A., "Elastoplastic Analysis of Surface-Mount Solder Joints", *IEEE Transaction on Components, Hybrids and Manufacturing Technology*, vol. CHMT-10, no. 3, p. 346, 1987

Lau, J.H., Rice, D.W., and Harkins, C.G., "Thermal Stress Analysis of Tape Automated Bonding Packages and Interconnections", *IEEE Transaction on Components, Hybrids and Manufacturing Technology*, vol. CHMT-13, no. 1, p. 182, 1990

Lau, J.H. and Lee, S.W.R., "Reliability of 96.5Sn-3.5Ag Lead-Free Solder-Bumped Wafer Level Chip Scale Package (WLCSP) on Build-Up Microvia Printed Circuit Board", Proceedings of 2001 International Conference on High-Density Interconnect and System Packaging, Santa Clara, CA, p. 314, 2001.

Lee, C.H., Masaki, S., and Kobayashi, S., "Analysis of Ball Indentation", *International Journal of Mechanical Sciences*, vol. 14, p. 417, 1972

Li, D.L., Light, D., Castillo, D., Beroz, M., Nguyen, M., and Wang, T., "A Wide Area Vertical Expansion (WAVETM) Packaging Process Development", Proceedings of 51st Electronic Components and Technology Conference, Lake Buena Vista, FL, p. 367, 2000

Lingk, C., Gross, M.E., and Brown, W.L., "Texture development of blanket electroplated copper films," *Journal of Applied Physics*, vol. 87, no. 5, pp. 2232–2236, 2000

Loctite Corporation, "Product 3335 – Technical Data Sheet", Nov 2000

Material Database of MEMSnet, http://www.memsnet.org/material/, 2003

Meyers, R.H. and Montgomery, D.C., *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*, New York: Wiley, 1995

Modi, M., "Fracture in Stress-Engineered, High Density, Thin Film Interconnects", Ph.D. Dissertation, Woodruff School of Mechanical Engineering, Georgia Institute of Technology, 2003

Muskhelishvili, N.I., *Singular Integral Equations, Boundary Problems of Function Theory and their Application to Mathematical Physics*, Gronigen: Noordhoff, 1953

Nordic Electronics Packaging Guideline, http://extra.ivf.se/ngl/, developed by Danish Electronics, Lights and Acoustics (DELTA), IVF – Swedish Institute of Production Engineering Research, SINTEF – Norway, VTT – Technical Research Center of Finland

Pan, T., "Thermal Cycling Induced Plastic Deformation in Solder Joints I: Accumulated Deformation in Surface Mount Joints", Transactions of the ASME. *Journal of Electronic Packaging* vol. 113, no. 1, p. 8, 1991

Pan, T., "Thermal Cycling Induced Plastic Deformation in Solder Joints I: Accumulated Deformation in Through-hole Joints", *IEEE Transactions on Components, Hybrids and Manufacturing Technology*, vol. 14, no. 4, p. 824, 1991

Pang, J.H.L. and Tan, C.K., "Thermal Analysis of a Wire Bond Chip-On-Board Package", ITherm'98, The Sixth InterSociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems, Seattle, Washington, p. 481, 1998

Perez-Prado, M.T. and Vlassak, J.J., "Microstructural evolution in electroplated Cu thin films," *Scripta Materialia*, vol. 47, no. 12, pp. 817–823, 2002

Qin, I.W., "Wire Bonding: The Preferred Interconnect Method", Chip Scale Review, Nov–Dec, 2002

Rabinowicz, E., "The Least Wear", *Wear*, vol. 100, p. 533, 1984

Semiconductor Industry Association, International Technology Roadmap for Semiconductors: Assembly and Packaging, 2005.

Skalski, K., "Contact Problem Analysis of an Elastoplastic Body", Prace Naukowe Mechanica, z. 67, Warsaw Polytechnic, 1979

Smith, L.D., Anderson, R.E., Forehand, D.W., Pelc, T.J., and Roy, T., "Power Distribution System Design Methodology and Capacitor Selection for Modern CMOS Technology," *IEEE Transactions on Advanced Packaging*, vol. 22, pp. 284–291, 1999

Suresh, S., *Fatigue of Materials*, Second Edition, U.K.: Cambridge University Press, ISBN 0-521-57847-7, 2001

Swaminathan, M., Kim, J., Novak, I., and Libous, J., "Power Distribution Networks for System on a Package: Status and Challenges," *IEEE Transactions on Advanced Packaging*, vol. 27, no. 2, pp. 286–300, 2004

Syed, A.R. and Doty, M., "Are We Over Designing for Solder Joint Reliability? Field vs. Accelerated Conditions, Realistic vs. Specified Requirements", Proceedings of 49th Electronic Components and Technology Conference, San Diego, CA, p. 111, 1999

Tian, H., Saka, N. and Rabinowicz, E., "Friction and Failure of Electroplated Sliding Contacts", *Wear*, vol. 142, p. 57, 1991

Timoshenko, S. and Goodier, J.N., *Theory of Elasticity*, Third Edition, New York: McGraw-Hill, 1951

Torrance, A.A. and Buckley, T.R., "A Slip-line Field Model of Abrasive Wear", *Wear*, vol. 196, p. 35, 1996

Truman, C.E., Sackfield, A. and Hill, D.A., "Contact Mechanics of Wedge and Cone Indenters", *International Journal of Mechanics Science*, vol. 37, no. 3, p. 261, 1995

Tummala, R.R., *Fundamentals of Microelectronic Packaging*, New York: McGraw-Hill, ISBN 0–071–37169–9, 2001

Tummala, R.R., Orientation Presentation at Industrial Advisory Board Meeting, Georgia Institute of Technology – Packaging Research Center, 2003

Tummala, R.R, "Special Issues on System on a Package (SOP)," IEEE Transactions on Advanced Packaging, vol. 27, no. 2, 2004.

第 22 章　纳米尺度硅逻辑器件中倒装芯片封装：挑战和机遇

Debendra Mallik, Ravi Mahajan, Vijay Wakharkar

22.1　简介

几十年来，半导体晶体管一直沿着摩尔定律所拟定的路线图不断发展[1]，现在晶体管的特征尺寸已经达到了 100nm 以下的纳米级，如图 22.1 所示。2003 年，第一种使用传统二氧化硅绝热材料和多晶硅栅极的带有 90nm 晶体管的逻辑器件产品大量投产。2007 年，推出了尺寸为 45nm 的逻辑器件产品[2,3]，这种产品中的晶体管采用了革命性的高介电常数金属栅极技术。这些纳米器件实现了性能更高的电路，这也相应地促进了先进特征在这些器件的封装中出现。这些器件能够显著地降低高性能逻辑产品的功耗（见图 22.2），而这些高性能逻辑产品又在快速增长的微移动市场中创造新的应用，并因此需要封装能够满足这些器件的形状因素要求。本章将讨论这些纳米器件的倒装芯片封装所面临的挑战和机遇。

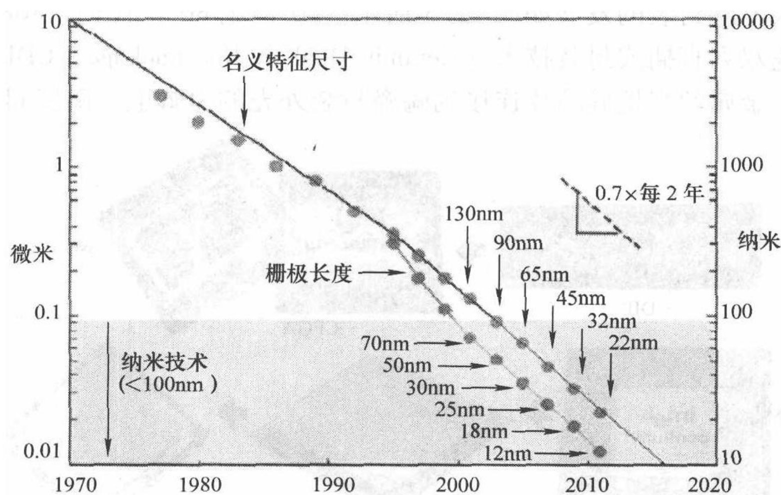


图 22.1　特征尺寸和晶体管栅极长度变化[4]

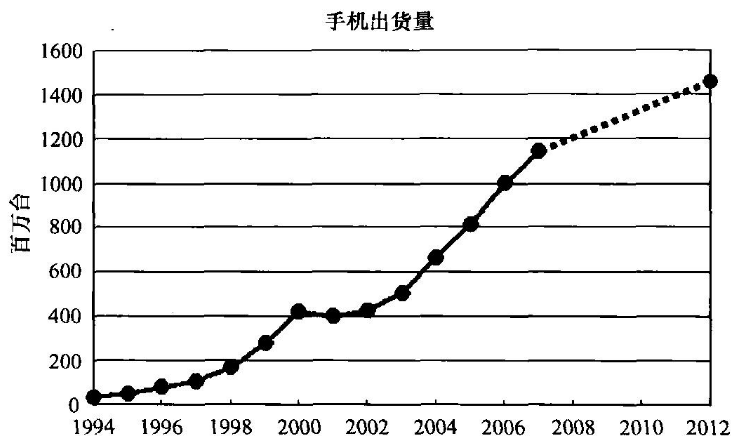


图 22.2 移动电话市场发展趋势（美国 Prismark Partners 有限责任公司提供）

在早期的半导体产业中，微电子封装主要提供空间转换功能，同时也为小而昂贵的集成电路器件提供结构和环境保护，这样集成电路器件就能连接到相对大的电子系统主板上。在过去的几十年里，微电子封装的功能已经扩展至逻辑器件的电性能管理和热性能管理，同时微电子封装也使电子系统小型化。在这次变革中，抑制封装的成本和满足环境规定等是关键的约束条件。

过去几年，电子封装技术进步显著。为了有效地描述电子封装技术的这些进步及其未来面临的挑战，在本章我们将主要探讨手提式电脑、台式电脑和服务器等计算系统中的逻辑集成电路，因为这些一般都需要先进的封装。而这些系统之所以需要先进的封装是由于其内部高性能微处理器。同时，我们也以手机等典型的超移动系统为例，描述了一些形状因数驱动的封装技术。

台式个人电脑封装的发展如图 22.3 所示。20 世纪 80 年代初，8088 处理器芯片采用了陶瓷双列直插式封装技术（Ceramic Dual In-line Package，CDIP）。在这种封装技术中，金属丝焊把硅芯片连接到陶瓷封装外壳的引脚上。陶瓷封装的面积为

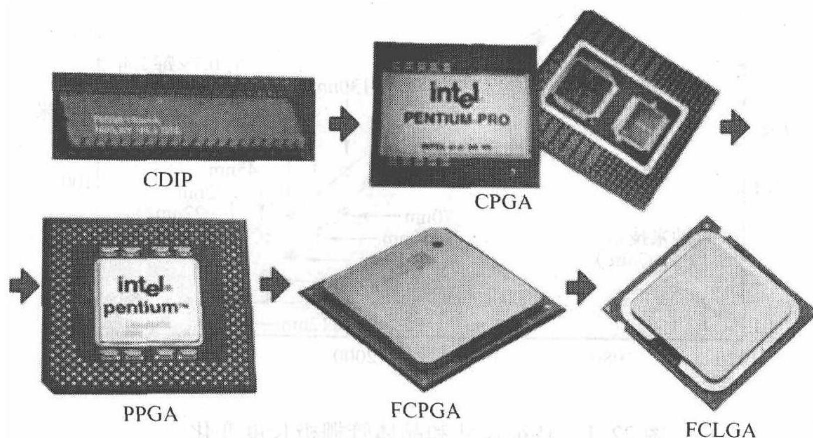


图 22.3 台式个人电脑微处理器封装的演化过程

$800mm^2$，共40个引脚，布置在它的两个长边上。因为8088处理器的运行频率只有5MHz，且其功率仅为1~3W，所以仅用不到10%的引脚便足以向芯片供电。剩下的引脚则用于微处理器信号的输入和输出。这种封装最主要的功能是提供空间变换和环境保护。

到1994年，高能奔腾处理器采用了陶瓷引脚网格阵列（Ceramic Pin Grad Array，CPGA）封装，封装含有387根引脚、一块大的铜钨合金散热片和两块芯片——CPU芯片和一个独立的静态随机存储器（SRAM）芯片。这种封装中，超过40%的引脚用于向芯片提供功率，这说明了封装的功率提供能力越来越重要。

到20世纪90年代中期，陶瓷封装的成本和导体电阻促进了封装技术的重大改变。台式个人电脑的CPU封装改用塑料引脚网格阵列（Plastic Pin Grid Array，PP-GA）封装技术，这种封装不同于陶瓷引脚网格阵列封装。后者是把钨导体封装在陶瓷基板上，而它是把铜导体封装在有机基板上。在塑料引脚网格阵列封装技术中，焊线过程中要求互连焊盘必须放在裸片的边缘。长导线的自感和与长的片上互连的电阻降低了这种封装的功率传递能力。另外，在裸片边缘放置电源焊盘和信号焊盘限制了芯片的尺寸缩小能力。

在20世纪90年代，这些限制促进了其他一些重大技术的发展。至1999年，先进处理器，如奔腾Ⅲ，已经转向采用有机倒装芯片球栅阵列（Flip Chip Ball Grid Array，FCBGA）的封装技术[5,6]，不久后又采用了倒装芯片引脚栅格阵列（Flip Chip Pin Grid Array，FCPGA）封装技术。由于在含有焊盘栅格阵列（LGA）的产品中存在易碎的封装引脚，2004年人们引入了倒装芯片焊盘栅格阵列（Flip Chip Land Grid Array，FCLGA）封装技术，以便消除这些易碎封装引脚。

另外，互连的改变、功耗和功率密度不均匀性的增加，已促使功率传递和热管理技术显著进步。图22.4详尽地描述了封装技术是如何按照摩尔定律驱动的产品要求同步发展的。

自然而然，超移动系统需要小型化的器件。结果，这些系统中的关键器件，如逻辑器件、存储器和无线器件，已经向小型化方向发展，以便在封装中提供更多的计算、通信和存储容量。图22.5给出了这些系统中关键封装的发展过程。在整个发展过程中，封装的水平尺寸一直在缩小。另外，人们已经在利用封装的垂直空间方面取得了很大进展，通过利用封装的垂直空间能有效地提高集成电路的容量密度。

材料技术在封装技术中扮演了很重要的角色。对封装的性能要求，如热管理能力、功率传递能力、信号完整性、结构的完整性、环境和制造上的考虑等，推动了材料技术的发展。随着半导体器件按照摩尔定律继续缩小和微移动系统器件的形状因数继续缩小，这种趋势还会继续。材料技术的进步也受到环境规章的影响。近几

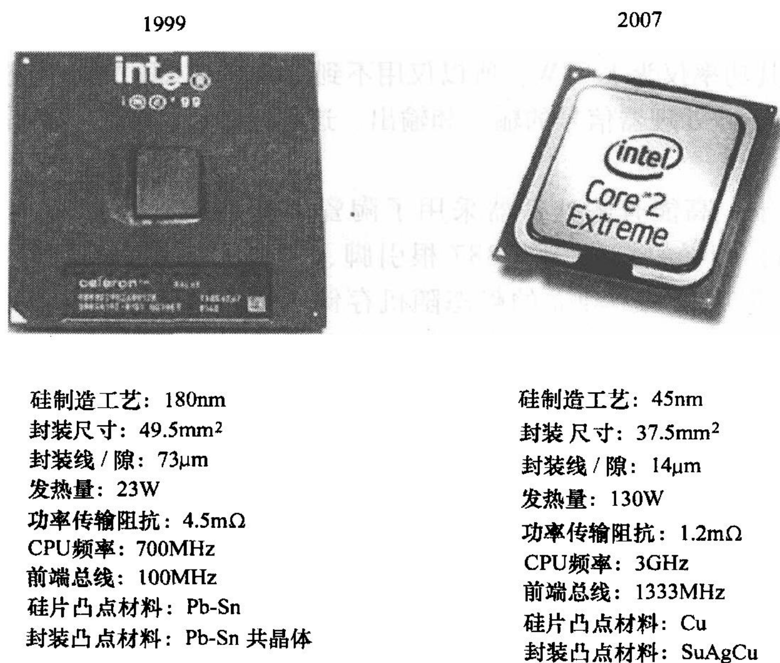


图 22.4　封装技术是如何与硅和微处理器同步前进的

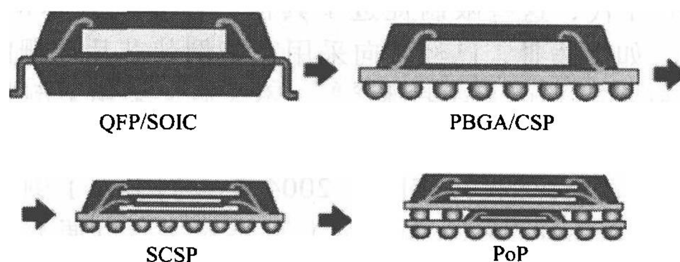


图 22.5　超移动电子系统封装的革新

年，通过对有害材料的限制，人们对电子封装进行了改进设计，使之变得环保。这种新型环保封装的主要特征是它使用了无铅的封装材料和无卤族元素的基板技术，淘汰了溴化阻燃剂。通过不再在高性能微处理器封装[3,7]中使用铅，电子封装行业正在积极回应各项环保规章，并制定策略以便贯彻无卤封装。

在本章接下来的各节中，对于引言中讨论的倒装芯片封装技术，我们将更详细地论述其主要特性的发展趋势。

22.2　空间变换

电子系统封装的一个主要功能是提供经济的空间变换。封装把集成芯片上的高密度引脚转换至较大的封装体上低密度引脚。封装上引脚的密度越低，所允许系统主板的特征尺寸越大，就更能控制成本。这样，封装成为了集成芯片与其他器件之

间互连的一部分。与封装有关的不同互连区域有三个。一部分互连可以实现从管芯级到封装级的转移，这部分互连被称作第一层级互连（First Level Interconnect, FLI）。封装内部的创造空间变换的互连被称为路由。另一部分互连可以实现从封装层到母板等下一层的转移，这部分互连被称为第二层级互连（Second Level Interconnect，2LI）。需要注意的是，2LI 的端点数不需要与 FLI 端点数目相等。这是因为基于电学和制造的考虑，封装路由可能把一组 FLI 端点和一组 2LI 端点结合在一起。历史证明，每一代成功的产品中，对 FLI 和 2LI 接触端点数目的需求都在增加。这是因为芯片中集成了更多的功能、芯片之间的数据带宽更高、要求芯片电源电压的变化更小。互连数量的不断增加导致整个封装领域中特征尺寸持续缩小。随着半导体工业继续按摩尔定律拟定的线路图发展，这种趋势也有望继续维持。

22.2.1　管芯封装互连

倒装芯片封装的管芯封装互连通常由称作可控坍塌芯片连接或 C4 的工艺制造。在最初的 C4 工艺中，管芯上的焊料凸点成列地布置在陶瓷封装中同位金属焊盘的顶部，然后进行回流焊以形成高度受控的接点[8]。这种芯片连接工艺的一个变体被广泛地用于有机封装中，且能把管芯上的非熔化凸点连接到封装基板上可回流的焊料凸点上。不严格地讲，这种工艺也可称为 C4 工艺。最初，有机封装的管芯凸点用的是高熔点的铅锡焊（3% ~5% Sn 和 97% ~95% 的 Pb），其熔点接近 312℃，基板上的焊料凸点采用共晶的铅锡焊，熔点为 183℃（见图 22.6a）。出于环保考虑，人们开始采用无铅材料，如在管芯上使用铜凸点和在基板上使用锡银铜（SAC）焊料，如图 22.6b[3] 所示。

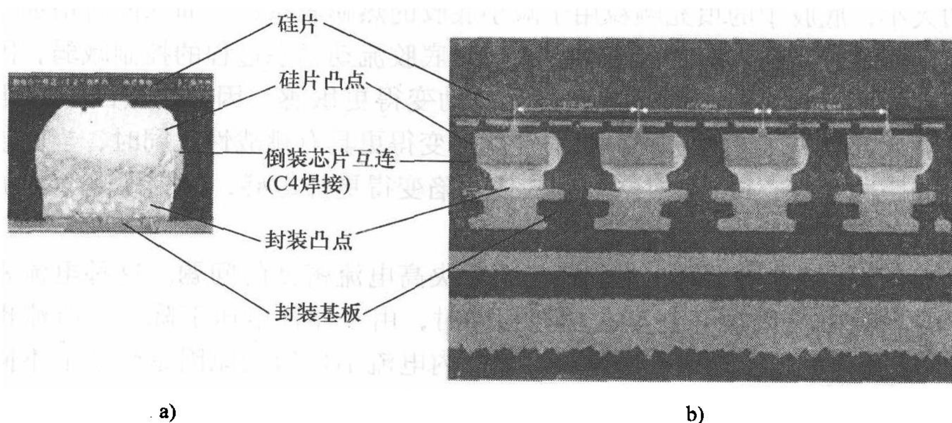


图 22.6　倒装芯片的 C4 焊点示例

a）采用共晶锡铅焊料的高铅含量管芯凸点　b）采用锡银铜（SAC）焊料的铜管芯凸点

当芯片大小一定时，芯片上端点的数目增加，需要减小管芯凸点间距以便来容纳所有的凸点。图 22.7 给出了主流微处理器输入/输出凸点最小间距的发展趋势。凸点间距变小能减小 C4 接点的大小和间距，但这给 FLI 技术带来了挑战。在封装装配过程中，凸点间距变小需要先进的设备和材料来精确地定位管芯并保持其位置，直到 C4 接点形成。接点尺寸变小会减小焊球的体积，因此也会减少芯片回流焊接过程中接点处焊球的坍塌高度。这就要求管芯凸点和封装基板配合接触区有良好的共面性，以此来降低 C4 接点变为电气开路的风险。

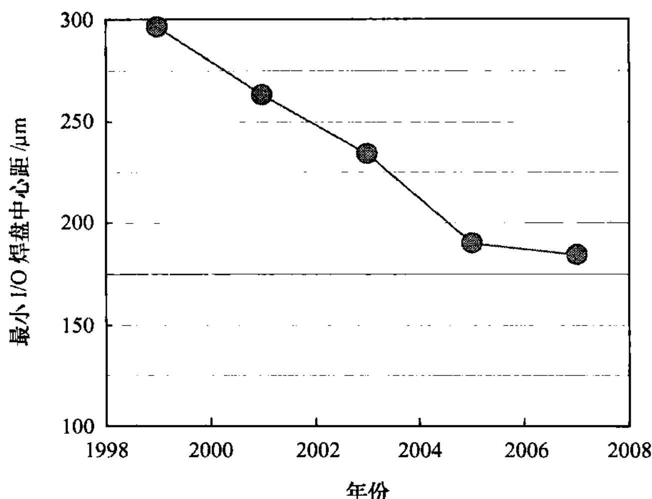


图 22.7 美国英特尔公司微处理器 I/O 凸点最小尺寸的趋势

因为 C4 接点水平方向间距变小和管芯与封装壳间垂直高度减小，凸点间距变小同样会影响底部填充材料和工艺的选择。这些空间减小会限制底部填充胶中填充颗粒的大小，底胶中的填充颗粒用于减小底胶的热膨胀系数，而又同时增加了其断裂韧性。而且，当凸点间距变小时，人们对底胶流动动态过程的控制减弱，因为底胶的流动速度可能对封装的制造和设计波动变得更敏感。因此，当凸点间距变小时，优化底部填充工艺和底胶材料的性能会变得更具有挑战性。同时，当倒装芯片的接点间距减少时，FLI 会对空洞和其他缺陷变得更加敏感，因为缺陷会增加相邻两接点间的质量迁移。

当 C4 焊接接点变小时，它们还需要解决高电流密度的问题。这种电流密度变高是芯片的总电流增加（甚至在功耗相同时，由于器件电压下降，总电流也会增加）和/或片内电流不均匀性的结果。而片内电流不均匀的原因是管芯上不同位置器件的功耗波动。如果 FLI 的高电流密度问题不能通过恰当的设计、材料和工艺选择妥善解决，高温下硅芯片中的高电流密度最终可能使 FLI 因电迁移而变成开路，从而导致器件失效[9]。

C4 接点设计的另一个重要考虑是 C4 接点对片内互连中热机械应力的影响。对过去的几代硅器件而言，硅工艺工程师都在集中精力研究如何减小片内互连绝缘材

料的介电常数。这也减小了片内互连的机械强度，使得片内互连对封装热应力引起的失效更加敏感。因此，C4 接点必须具备足够的柔性，以便最小化在硅片上封装产生的应力。

总的来说，需要合理选择 FLI 材料和工艺来保证如下四点：封装能向更小尺寸持续缩小，FLI 具备足够的柔性，接点的高电流密度能够得到有效管理，封装是环保的。

22.2.2 封装内部互连

当管芯凸点间距缩小时，FLI 的线宽和间距要变得更小，以便把信号从片上端点引到 2LI 端点。通常需要提高布线密度来使信号线避开芯片附近的拥挤区域。在我们讨论封装内部互连的发展趋势之前，我们先简单地描述一下有机倒装芯片封装基板的结构。

基板通常含有多层材料，其中心层是板芯层。板芯层的作用是为封装提供刚性结构支撑。板芯层由玻璃纤维强化聚合物层和铜导电层组成。聚合物层上有机械钻电镀通孔（PTH）。导电铜层则通过减成法光刻工艺制造，该减法光刻工艺类似印制电路板技术中广泛应用的光刻工艺。板芯层的典型厚度大约为 800μm，电渡通孔的直径大约为 250μm。在板芯层的两侧依次对称地设有表面积层。制备表面积层时，通常先添加一层厚约 30μm 的绝缘薄层，并用激光或其他方法在绝缘薄层上生成微通孔，微通孔的直径通常为小于 100μm。随后，在绝缘薄层上形成大约 15μm 厚的铜线路，以构成互连层，并经过通孔连接到下面的导电铜层。目前，生成表面积层导体的主导工艺是半添加法（Semi-Additive Process，SAP）。与传统的减法工艺相比，半添加法能在封装中形成更细的线宽和间距。表面积层成对地依次叠加在板芯层两侧，直到达到所要求的层数。然后，在最外面施加一层阻焊剂保护层。接下来是完成镀金处理，如在基板前端的 C4 焊盘和基板后端的 2LI 焊盘上施加一层无电沉镍金层或镍钯金层。最后，在 C4 焊盘上生成焊料凸点，这就形成了倒装芯片焊盘栅格阵列（FCLGA）封装的有机基板。如果在芯片装配之前，把针脚焊接在 2LI 焊盘上，就构成倒装芯片引脚栅格阵列（FCPGA）封装的基板。如果在芯片装配之后，把焊料球施加在 2LI 焊盘上，就构成了倒装芯片球栅阵列（FCBGA）封装的基板。

通常，与布线线宽和间距相比，C4 焊盘的尺寸相对较大。采用较大的 C4 焊盘直径，原因是多方面的。采用较大的 C4 焊盘能增加 C4 接点大小，这反过来提高了 C4 接点对裂纹的抵抗能力。C4 焊盘较大也能降低通过 C4 接点的电流密度，并通过降低电迁移而提高了 C4 接点的容许载流能力。C4 焊盘较大能增加焊料的体积。在 C4 接点的形成过程中，焊料体积增加能提高 C4 接点的垂直高度，并有助于提高 C4 接点装配工艺的产量。

凸点间距的缩减一直促进着人们开发出更细的布线线宽和间距（见图 22.8），

且这种趋势有望继续下去。基板上的特征变得更细，给基板的封装带来了许多挑战。这些挑战包括：在光刻工艺中保持抗蚀剂层和导体材料层之间的可靠粘附，保持一个清洁的工艺环境以最小化异物入侵导致的产量和可靠性问题。从另一个角度看，通过大胆地减小微通孔和 C4 焊盘的尺寸，能降低对细布线线宽和间距的要求。这就要求基板技术、装配材料和工艺技术的革新，以此来生产具备机械鲁棒性的通孔和高载流容量的 C4 接点。在一定程度上，新的设计技术也能够降低对线宽和间距的要求。一个实例是，按高密度布线的要求优化凸点的布置，而不是把凸点布置在固定的网格上。另一个方法是减少焊盘间线路的数量。这种方法可能需要额外的封装层，并因此需要更高的成本，以便来实现迂回路由线。但是这也降低了对布线线宽和间距缩小的要求。

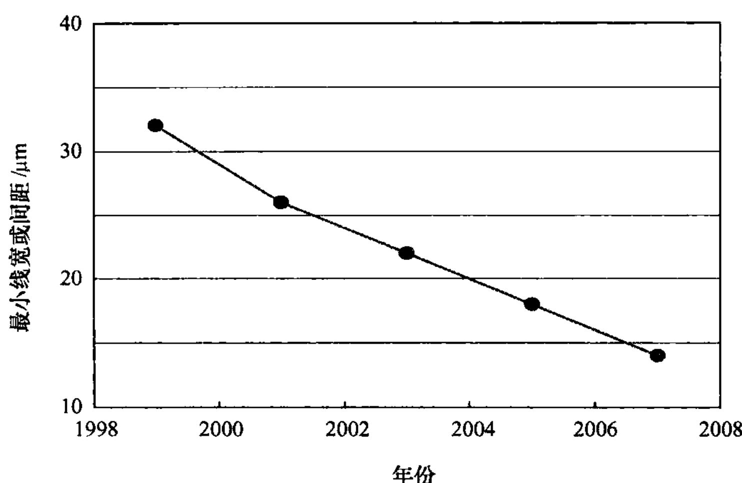


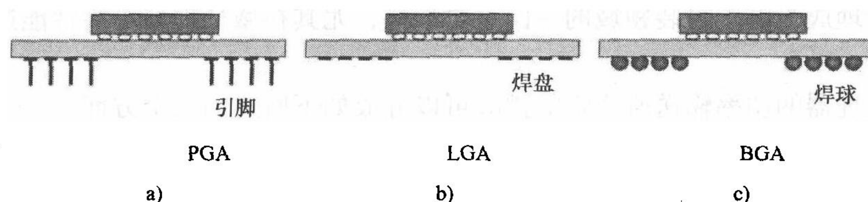
图 22.8 微处理器封装最小线宽和间距的变化趋势

另一要注意的特性是电镀通孔的尺寸。在直径为 4000μm 的焊盘上，电镀通孔的典型直径是 250μm。由于路由线（目前，路由线的线宽约为 15μm）和电镀通孔[10]之间尺寸的显著差异会引起电阻抗变化，因此电镀通孔的尺寸相对较大就会阻碍信号的高速传递。另外，这些电镀通孔可能会限制封装内部互连（路由线）的持续缩小。在将来可能需要减小电镀通孔尺寸或消除电镀通孔，来支持路由线的持续缩小和信号的高速传送。

22.2.3 封装-母板互连

倒装芯片逻辑产品中主要有三种 2LI 技术，即球栅阵列（BGA）技术、引脚栅格阵列（PGA）技术和焊盘栅格阵列（LGA）技术，如图 22.9 所示。BGA 封装直接安装在母板的表面，而 PGA 封装和 LGA 封装则安装在母板表面的插孔上。高档器件，比如微处理器，一般采用 PGA 或 LGA 技术使之能够升级和满足另外的商业要求。在 PGA 封装中，通过夹紧机构实现与插孔的电气连接。夹紧机构能使插孔

触点与封装引脚保持紧密接触，从而实现电气连接。在 LGA 封装中，通过把封装压在插孔的弹簧状接触探针上，可形成稳定的电气连接。通过一个保持机构能维持这一接触所需的垂直力。



PGA　　LGA　　BGA

a)　　b)　　c)

图 22.9　封装-母板互连的倒装芯片封装形式

2LI 的密度一直在增加，以便在给定的封装面积上容纳更多的互连接点。在过去十年之间，倒装芯片逻辑产品中球栅阵列（BGA）的间距已经从 1.27mm 缩短到 0.8mm。这是通过如下手段实现的：减小 2LI 接触焊盘和焊球大小；改变焊料的金属特性，如采用新配方的 SAC 焊料；采用先进的主板装配工艺，如角胶粘和插件板级填充工艺，来控制 BGA 接点可靠性。在 BGA 间距变小的驱动下，印制电路板上更加密集的迂回线路可以通过先进的设计技术来实现，如把焊球放于封装上的任意位置，适度减小传统主板的特征尺寸，或使用高密度的主板[11]（如在经济上可行时使用有微通孔的高密度主板）。BGA 间距变小的主要挑战是主板的装配成品率，以及热力循环和温度循环导致的热应力和机械应力，还有机械冲击。材料选择和设计选择都对 BGA 接点的装配成品率和可靠性有很大影响[12]，对 BGA 间距的缩减至关重要。

在过去的十年，引脚栅格阵列（PGA）的管针间距已从 1.8mm 缩短到 1.27mm。一方面，管针间距进一步减小的速度将因插孔与管针连接技术所面临的困难而减慢。另一方面，因为焊盘栅格阵列（LGA）技术的接触探针结构更简单，所以它更有能力减小 2LI 间距。LGA 间距的减小一般受到如下因素的限制：主板路由的要求、插孔接触电阻、系统的荷载最大保持能力和封装-插孔的对正能力。封装焊盘表面的材料创新，以及插孔触点的设计和材料创新，对减小接触电阻和各触点负载是至关重要的。

22.3　电学性能

22.3.1　功率传输

集成芯片器件有效运行的主要要求之一是要维持供电干线（电路供电电压干线和电路接地电压干线）上电压水平的稳定。供电干线上电压水平的变化会改变

漏极-源极电压和触发电压。供电干线上的电压太低，会降低漏极电压和触发电压，因而可能导致晶体管错误开关，从而造成整个电路的运行失效。理论上，提高供电干线上的供电电压是减少低电压相关问题的方法。但是，输入电压提高会增加器件的功耗，并会对晶体管的可靠性造成很大影响。对输送稳定电压的要求，已促使功率传输管理成为电子封装领域的一门主要学科，尤其在微处理器等高性能逻辑器件的封装上。

微处理器的功率输送所面临的挑战可以分成如下所述的三个方面：

（1）随着晶体管特征尺寸的减小，微处理器的运行电压持续下降，如图 22. 10a 所示，以便维持晶体管的可靠性并最小化功率消耗。因为在设计微处理器时利用了硅尺寸和速度上的进步来改善微处理器的性能，使微处理器芯片中的电流不断增加，尽管其增加的速率呈正在下降的趋势，如图 22. 10b 所示。这些趋势的总体影响是功率传输线路上的目标阻抗，即供电电压与供电电流的比，继续减小，如图 22. 11 所示。

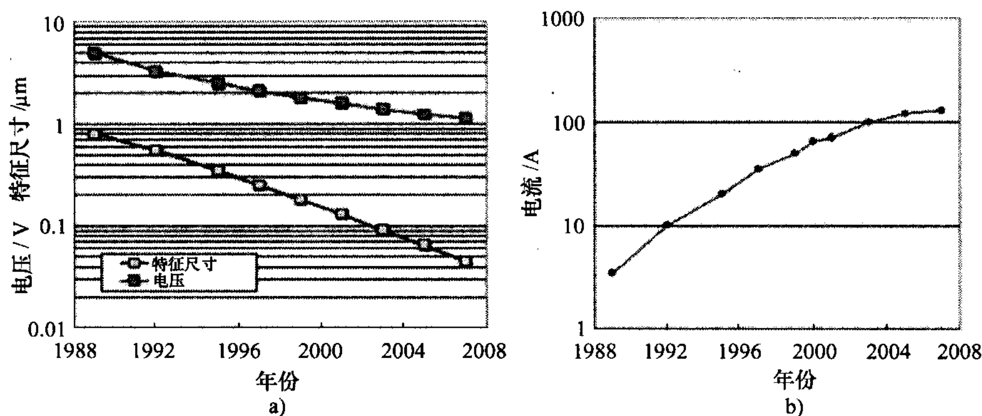


图 22. 10 美国英特尔公司微处理器选通脉冲宽度、电压和电流的发展趋势

a）随着晶体管特征尺寸减小微处理器的运行电压持续下降 b）微处理器芯片中电流的增加

（2）在典型微处理器应用中，电源供应的实际电流（power supply current draw）能够突变，因此功率输送网络必须能够快速反应、提供电荷，否则供电电压可能低于所需的最低值。这意味着设计功率输送网络时，必须保证功率输送网络能匹配各种频率源电流下的目标阻抗值，源电流可为直流，甚至是几百兆赫兹的交流。这个任务是通过设计一个多级解耦器完成的。在解耦器中，用于高频应用的电容安装在封装上（见图 22. 12），用于中频应用的电容安装在靠近封装的母板上，用于低频应用的电容器则安装在母板上电压调节器输出端[13]。

（3）器件尺寸减小的不利之一是晶体管耗散功率[13]的增加。为了在有限的功率预算下持续提供更多的功能，微处理器正在由单芯结构向多芯结构转变[14]。另外，使用低功耗的休眠状态也使得芯片设计人员能够减小功耗。要完成这些结构转

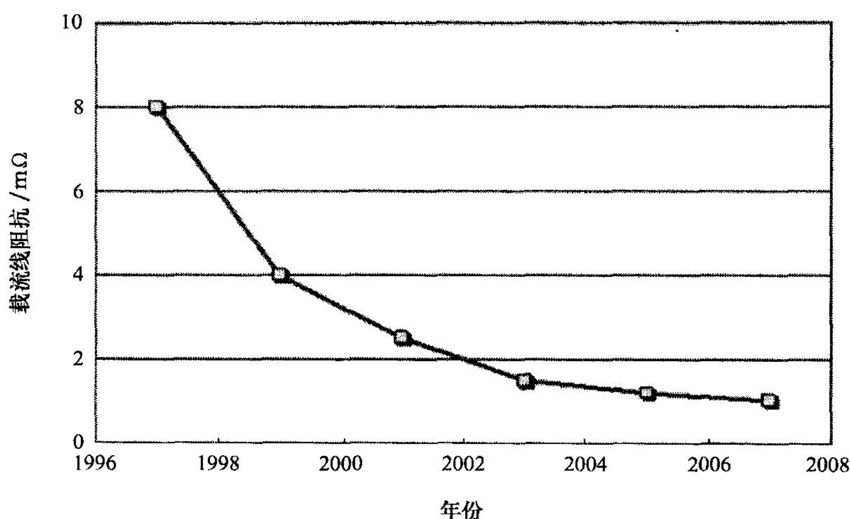


图 22.11　英特尔微处理器功率输送目标阻抗（载流线）的发展趋势

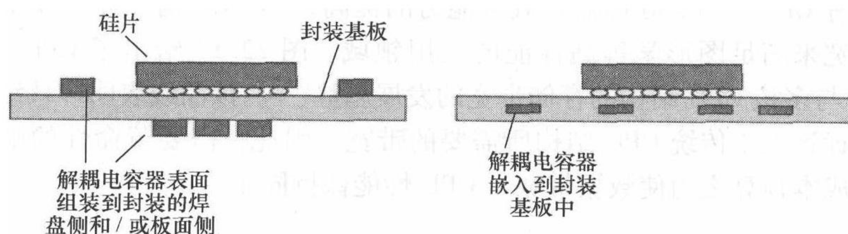


图 22.12　高频解耦技术

变则需要仔细地设计功率传输网络，以此来保证每个微处理器在不同的操作状态时各个处理器芯的功率输送线路阻抗是最小的。

微处理器封装中的高频解耦电容技术已经从简单的二极（Two-Terminal，2T）电容发展成复杂的叉指型电容（Interdigitated Capacitor，IDC）[13]。IDC 因自身有许多低电感电流通路，从而减小了供电电压端 Vcc 和接地电压端 Vss 之间的有效回路电感。这些低电感电流通路是 Vcc 和 Vss 端布局创新的结果。因此，相比 2T 电容，IDC 能更有效地减小高频干扰。电容电感更进一步地减小可以通过电容阵列技术实现。在电容阵列技术中，电容的表面有接触引脚面阵，且电容被连接至多个导电电镀孔。需要注意的是，任何类型电容的高频解耦性能都能通过把许多电容并联使用来提高。但是，在电容类型和大量低性能电容之间进行选择时，需要考虑到电容器附属物的可用封装表面和解耦的总成本。

因为电容的电感值减小，电容和微处理器之间导电线路的电感就成为下一个主要挑战。封装中功率输送线路高频负载线的效果管理上，电容连接到芯片的方法扮演了重要的角色。例如，与设置在管芯侧的电容相比，放置在封装焊盘侧（package landside）直接在管芯下面的电容能更快地向芯片传输功率，因此其功率提供性

能也更好。通过把分立的或组合的电容嵌入在封装基板中，并且使其最接近管芯上分散的高负荷区域，可以进一步提高电容的功率传输性能（见图 22.12 右图）。实现电容的嵌入则需要电容、主板材料和加工工艺的改进[15]。

通过减小母板电压调节器和微处理器芯片间功率传输线路的直流电阻，可以控制低频阻抗。典型的方法有减小插孔的电阻、增加封装上电源组和接地针的数量，以及增加电源组和地线层铜板的厚度。为了抑制因管针数目增加而造成的封装尺寸增加（和由此带来的成本增加），插孔管针的尺寸也随着时间减小。但实际上，减小插孔间距和增加管针数目会受到限制，因此需要探索新的设计思路，比如分离出电压调节器的功率线路并使之更接近管芯。

22.3.2 信号带宽

提高纳米级电子器件性能的另一个重要要求是，为计算器提供充足的数据带宽。增加晶体管数目、提高频率和改进设计，如多芯结构，推动着计算性能的日益提高。随着 CPU（中央处理器）处理能力的提高，到 CPU 的互连需要呈指数增加的数据带宽来满足图形学等高性能的应用领域。图 22.13 给出了 CPU 内核频率、传统 CPU 与多核 CPU 结构的存储带宽的发展趋势[11]。该曲线表明多核结构的存储带宽要求远远大于传统 CPU 结构所需要的带宽。因此，需要革命性的解决方案来在功率和成本预算之内使数据带宽与 CPU 性能保持同步。

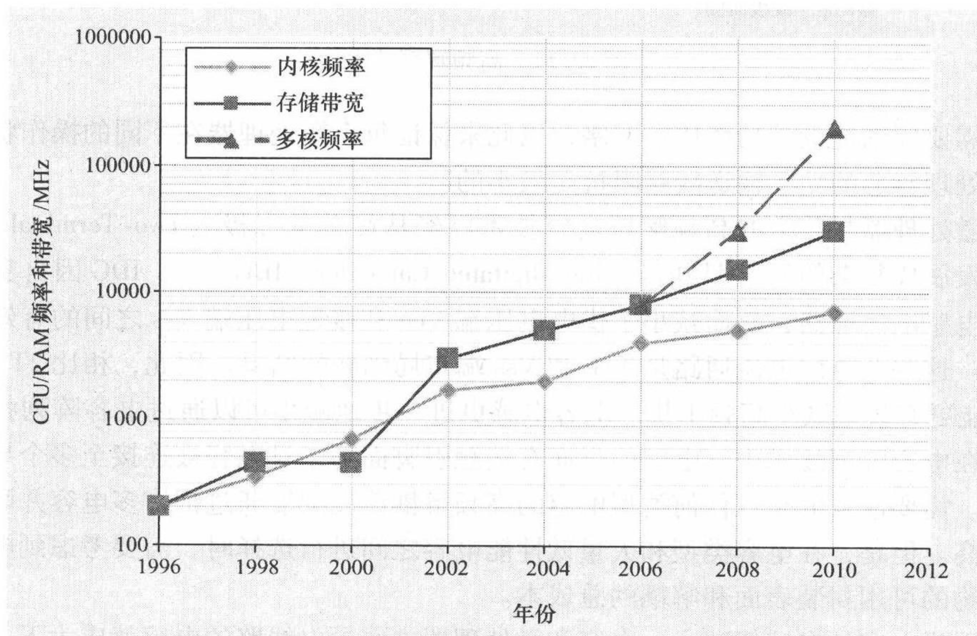


图 22.13 CPU 核频率和带宽的发展趋势

一般来说，可以通过提高数据传输速率和增加输入/输出接口数目来增加带宽。

提高数据传输速率会给封装和插孔技术带来很大的挑战。众所周知，在低频率下，因为封装和插孔的电长度远比波长短，所以它们可以被视为 R、L 和 C 元件。高频率下，封装和插座的互连可被视为发射线。材料的性能、制造误差和信号线的设计方案，对低频数据传送中信号完整性的影响可以忽略，而对高频数据传送会造成重大影响。

为了增加数据传输速率，通常可通过管理互连损耗和控制阻抗波动增加信号频率。封装传输线中的损耗主要来自导线损耗。由于现在信号线已经用了铜材料，尽管如本章前面小节所述互连密度有所增加，但为实现导线损耗的最小化，仍需要降低其表面粗糙度，增大其横截面积。导线截断面积增加会提高信号线的纵横比，这就需要提高基板的材料和加工技术。另一个提高信号传输速度的方法是阻抗控制。其关键是减小信号线路的电容，以便提高其特征阻抗来与系统阻抗匹配，从而降低回程损耗。这一般通过改进设计和封装的介电材料来实现。当高速信号通过封装互连时，信号波会遇到各种中断或特征阻抗的改变。倒装芯片中主要的中断发生在信号线向 PTH（镀通孔）和 2LI 焊盘[10,16]的过渡处。每一个中断都会造成信号的反射，从而增加了总的信号延滞和信号丢失。因信号速率更快，延滞和丢失可能造成数据传输的错误。PTH 中断的解决方法有：采用直径更小的 PTH，或采用可消除中断的无板芯层的基板。采用更小的 2LI 焊盘，和（或）通过在焊盘上方的金属层中生成空洞（create a void on the metal plane above the pad）来减小焊盘电容，这样可以把 2LI 焊盘处的中断最小化。

优化传统的互连线路，或把母板上 CPU、芯片组和随机存取存储器（RAM）封装布置得更紧密，可以增加带宽，但这些方法并不能满足将来高性能计算和多媒体应用的要求。增加带宽的另一种方法是增加 I/O 点数，正如前文所述，这会增加互连密度，也可能增加封装尺寸和成本。因此，需要与当前范式迥异的解决方案来增加带宽。我们给出两种方法：一种是对 CPU 和存储芯片采用传统的多芯片封装（Multichip Package，MCP）结构，把 CPU 和 RAM 并排放置（二维结构）在单个封装上；另一种是三维堆栈方法，把 CPU 安装在有硅通孔的 RAM 之上。图 22.14 给出了两种方法的基本思想。根据对 RAM2010 年时的性能，传统多芯片封装结构能够提供的带宽可达到几千亿 bit/s。但是，要达到更高数量级的带宽，就需要芯片

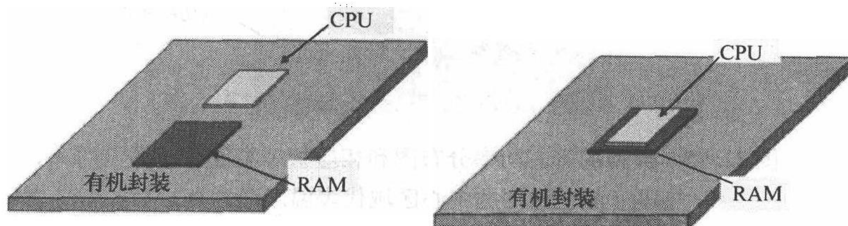


图 22.14　高带宽存储器的连接方法

的3D堆栈。3D堆栈一方面能提供很高的互连密度，另一方面能通过提高数据传输速率和改进功率消耗而提升带宽效率。为了使3D堆栈能够运用硅通孔技术，需要材料的大力度发展。光学互连也是获得高带宽的另外一种革命性方法[17,18]。

22.4 热管理

热管理需要的未必是芯片缩小的结果，但是，对于摩尔定律上所有的尺寸节点来说，热管理是一个必须要彻底理解的重要考虑因素。对于计算机中的电子元器件而言，热管理就是把稳态热设计功率（Thermal Design Power，TDP）从管芯表面传输到温度为T_a周围空气中，管芯表面最热点的温度通常被保持在或低于一个规定的温度值（一般称为结点温度T_j）。通过一个简单的热阻模型，所需的热阻可表示为（T_j-T_a）与热设计功率的比值。

出于器件稳定性和产品性能期望的考虑，T_j可能被降低。与此同时，由于集成度增加和系统尺寸缩小，机壳中的空气会被加热，这会导致T_a升高。因此，温度差（T_j-T_a）有望逐渐减小。由于TDP的增加、（T_j-T_a）的减小，或者两者的共同作用，要解决热问题会变得越来越难。因此，热工程师面临着巨大挑战，他们需要设计一个热解决方案，该方案的热阻要不高于器件所需的热阻值。

热管理挑战可以从下面几方面来描述：

1）历史表明，CMOS器件的性能增加时，TDP总会随之增加，这是热管理的主要问题之一[17]。但是，随着CPU从单核结构向多核结构转变，当处理器性能增加时，TDP并不会显著增加。因此，现在的热工程师并不需要应对无约束的TDP。

2）除了TDP的增加问题之外，热工程师还要考虑区域的热密度不均匀性（典型的热密度可能高于300 W/cm^2）。这些高热通量区域是管芯上功耗分布不均匀的结果。图22.15给出了功耗不均匀分布的热影响。

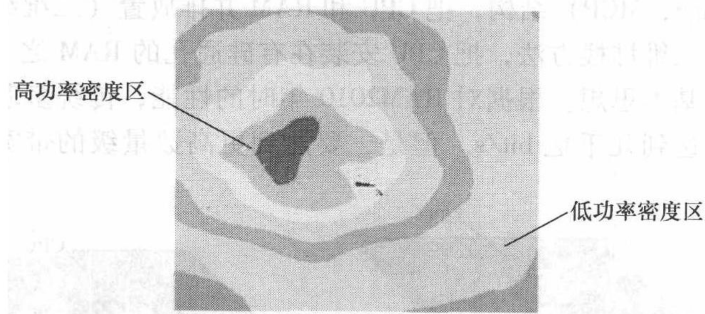


图22.15 典型的管芯功率分布图和相应管芯温度分布图上的热斑（颜色最深的中心区域代表温度最高点）

热管理的一般策略集中在以下几方面：

1）通过改善热扩散来最小化局部热斑的影响；

2）增加热方案的功率耗散能力；

3）扩大系统的热包络；

4）开发满足商业成本约束的热方案；

5）开发适合机壳形状因子的热方案。

本节仅专注于探讨封装级的热解决方案。如参考文献［19］中所述和图 22.16 所示的，热解决方案主要有两种热设计结构。在结构Ⅰ中，管芯通过热界面材料（TIM）连接到散热器。在结构Ⅱ中，集成热扩散器（Integrated Heat Spreader, IHS）通过 TIM 连接到管芯，散热器通过第二层 TIM 连接到 IHS。与结构Ⅱ相比，结构Ⅰ的轮廓通常更小，因而结构Ⅰ常用于移动和手提电脑的微处理器。结构Ⅱ则一般用于台式电脑和服务器的微处理器。

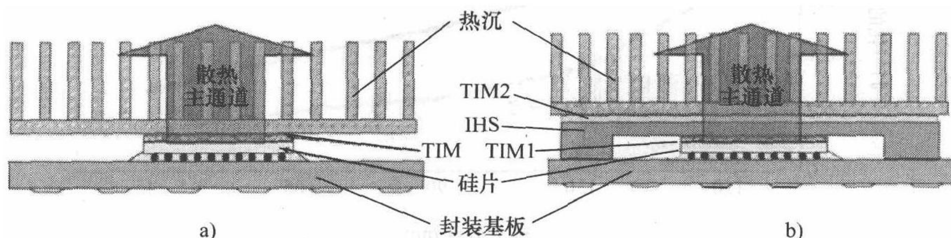


图 22.16　两种基本热结构的示意图（说明了主要的热传递路径）
a）结构Ⅰ　b）结构Ⅱ

在结构Ⅱ中，封装层的冷却目标是使用 IHS 来扩散热量（Spread Heat），同时把热量从管芯传递到散热器，散热器则向周围环境散热。在结构Ⅰ中，从扩散热量的角度看，散热器的底部就相当于 IHS。因结构Ⅱ能更好地说明冷却策略，在本节的大部分讨论中，我们将采用结构Ⅱ。管芯和 IHS 间的 TIM 称为 TIM1，而 IHS 和散热器之间的则被称作 TIM2。

为了增加冷却能力，相应的策略是通过热量散热把功率分布不均匀所导致的温度曲线变平，使 TIM2 尽可能地接近热源温度。器件中产生的热量在沿 TIM1 厚度方向传导的过程中只有极少量的散失。TIM1 热性能优化的焦点是把沿 TIM1 厚度方向的热阻最小化。这是通过控制如下三个参数实现的：①TIM1 固有的热导率（导热系数）；②管芯/TIM1 和 TIM1/IHS 结合面处的接触热阻；③TIM1 的厚度，也称为粘结层厚度。热量会在 IHS 层中扩散，因此功率曲线的一些峰值在 IHS 层中会变得平缓。设计 IHS 时需要优化两个因素——IHS 材料的导热系数和 IHS 层的厚度，同时也要确保封装的重量在允许的限制内。IHS 层越厚，其导热系数越高，都能加强热量扩散。可以通过归一化的面积热阻 R_{jc} 来度量封装热阻的大小，R_{jc} 的定义如下：

$$R_{jc} = \frac{(T_{jmax} - T_{case})}{P} \times A_{die} \tag{22.1}$$

式中，P 为管芯上不变的功率耗散；T_{jmax}为管芯的最高温度；T_{case}为 IHS 或散热器上特定点的温度值。就结构Ⅰ来说，该特定点是散热器底部上的位于管芯中心正上方的点；就结构Ⅱ来说，T_{case}是 IHS 上表面上的位于管芯中心正上方的点。如图 22.17 所示，R_{jc}在过去的十年里取得了进步，这些进步是通过改进 TIM1 粘结层厚度控制所需的材料和工艺而实现的。

如图 22.17 所示，降低 R_{jc}的步伐正在减缓，并且将来进一步降低 R_{jc}一定是通过材料技术的突破来实现的。

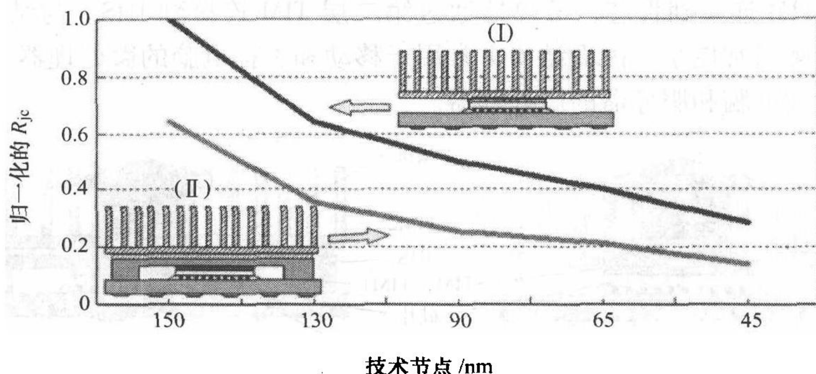


图 22.17 结构Ⅰ和Ⅱ中 R_{jc}的进步

目前，铜是主要的 IHS 材料，因为铜资源丰富、导热系数高、成本低。需要材料技术的突破，以便开发出能替代铜作为 IHS 选择的新材料。另外，最常用的 TIM 材料是焊料、环氧树脂和填充有导热填料的油脂等。人们发现，在已知材料中 CNT 的导热系数最高。此发现为在微电子中应用新材料（见图 22.18）从而进一步提高 IHS 和 TIM 封装的热性能创造了希望。在这些应用中，增强热性能可以通过把 CNT 嵌入金属或有机基体来实现。但是，由于 CNT-基体结合面的性能（如接触电阻）较差，这类 CNT 复合材料还未能成功用于热管理。对于把 CNT 用于微电子封装的热应用而言，这个问题是一个关键的技术挑战。克服这个技术挑战需要详细理解 CNT 界面和热量沿 CNT 界面的传输过程。

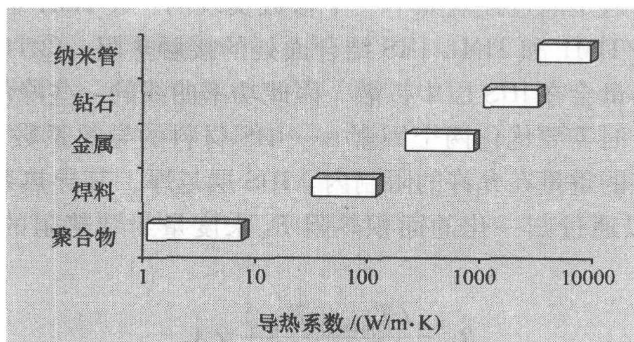


图 22.18 导热系数范围显示了 CNT 作为 TIM 的潜力

需要新的 CNT 表面处理方法来降低 CNT 与基体之间的界面热阻，提高 CNT 对所选基体的湿润性能和粘附力。为了从理论上认识 CNT 与基体之间的界面，必须开发一些唯象关系（Phenomenological Relations）和计算模型，以此能够评估包裹有金属、陶瓷或聚合物的纳米管的界面电阻，以及金属、陶瓷或聚合物等用于模拟 CNT 所处的基体材料。其中，很重要的一步是，评估并确定哪一种建模技术（如分子动力学和蒙特卡罗法等）能够建立恰当的模型来预测纳米管的界面结构和声子沿界面的传播过程。

如果在同样的成本下金刚石可提供比铜高的散热性能，那么它有潜力成为另一种用于 IHS 和 TIM 的材料。

由于高效热电能量转换[20]的前景，另一个有吸引力的重要领域是开发纳米结构热电材料。在封装或硅中集成热电器件有可能提供就地按需冷却，这更增加该领域的吸引力。但是，为了实现这些材料[21]的潜力，还需要克服一些重大挑战。面对的挑战是如何把热电材料集成在高能效模块中，而这个高能效模块要能被集成在芯片或者封装中。一个值得关注的关键领域，是减小热电材料接触的寄生电阻。同时也须确保在电子元器件的多种运行条件下热电器件能高效运行。最后，需要开发出把热电器件集成在芯片或封装上所需的工艺。

22.5　结构完整性

无论是哪一代，先进的微处理器都要依靠晶体管缩小来提高其自身的性能。伴随晶体管缩小而来的是管芯后端上互连的缩小，互连的缩小使互连传播延迟成为时钟周期的重要部分，从而也影响了芯片性能。20 世纪 90 年代，管芯后端上互连的材料从铝变为铜，这减小了互连的电阻，从而迈出了减小互连传播延迟的第一步。今天，互连延迟已经进一步减小。使用低 k 值的介电材料能降低介电层（Inter-layer Dielectric，ILD）（典型的互连结构如图 22.19 所示）的电容，从而能降低互连延迟。

低 k 值的 ILD 材料通常是通过增加孔隙度来制造的，其结果之一是 ILD 材料变得更加易碎[22]。随着孔隙度的增加，这些薄层的弹性模量和断裂韧度急速下降。在管芯装配到封装中后，因为 ILD 材料的粘着性和内聚强度低，倒装芯片凸点下面的 ILD 会出现裂纹。这种失效的根本原因主要有两方面：

（1）管芯热膨胀系数（将近 3×10^{-6}/K）和封装基板热膨胀系数的不匹配会导致在 ILD 上产生应力。相对于陶瓷封装（将近 63×10^{-6}/K），有机封装（将近 163×10^{-6}/K）中热膨胀系数不匹配要严重许多。

（2）管芯到外壳的互连，即倒装芯片焊点，把热膨胀系数不匹配导致的应力直接传递给 ILD。

减小封装应力的一种方法是提高 FLI 焊料的柔性，以便来通过焊料变形吸收更

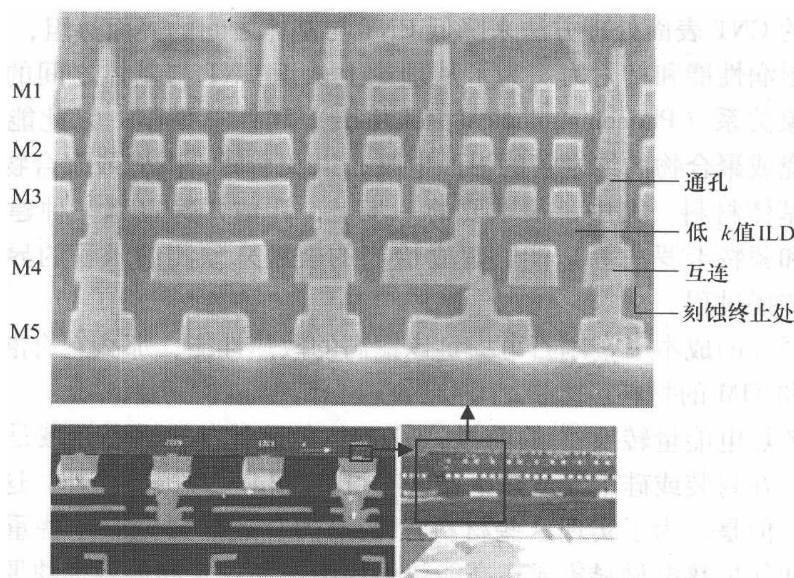


图 22.19 静态存储器中互连结构的截面图

多的应力，从而保护了低 k 值的介电层。另一种方法可用来减小转移到 ILD 层的应力，即使用几何柔性互连。对这种互连而言，互连接点的机械柔性是通过接点结构设计来实现的。图 22.20[23] 给出了柔性互连的一个例子。这种互连结构可以由标准光刻法和电镀技术来制造，因此具有良好的可制造性。且它可以按比例减小为超高密度互连。这种技术所面临的挑战是如何在电气性能与机械柔性之间取得平衡，以及如何降低互连接点的几何结构所带来的疲劳风险。

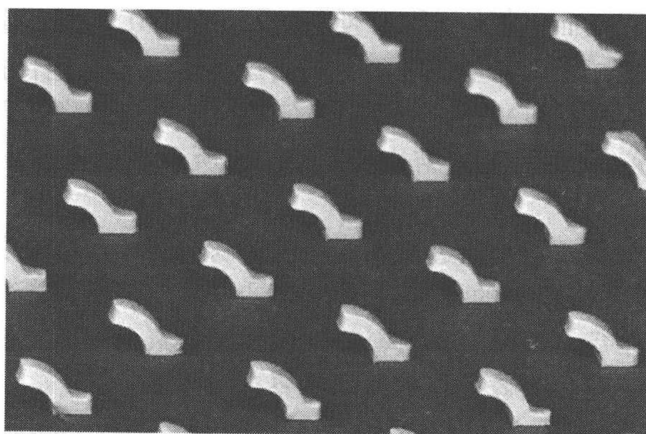


图 22.20 用于减小管芯和封装间的应力偶的弹簧状柔性互连

这种方法的一种延伸是考虑采用 CNT（见图 22.21）或者金属纳米线等新型材料来构造上述的互连结构。尽管金属纳米结构和 CNT 都能被用作纳米互连的构造单元，但 CNT 可能是更好的选择。这是因为 CNT 具有弹道电导、高的电迁移电阻

和极好的机械性能（如超压缩性）[24]。但是，在实现这些潜在的机会之前，需要先解决巨大的困难。这些困难包括在低温下生成高度对齐的优质 CNT，以及理解并解决 CNT 和金属界面的接触电阻问题。

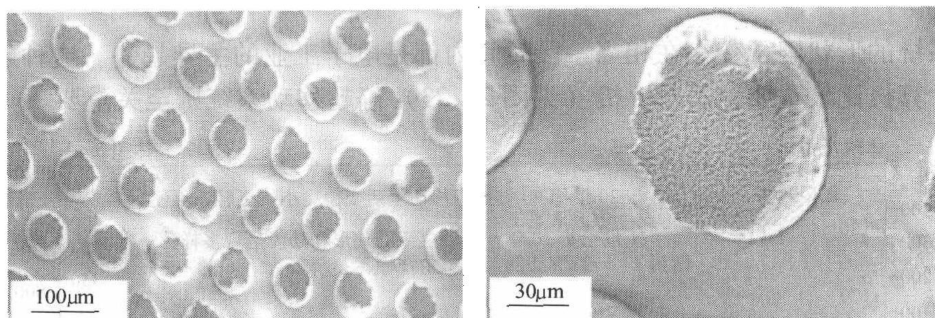


图 22.21　焊料凸点上的 CNT 互连：潜在的 FLI 方案[25]

封装的一个主要挑战是开发封装技术和装配工艺。这些封装技术和装配工艺要能把片上互连[22]中产生的应力最小化。为成功实现低 k 值的 ILD，现在实行的解决方法需要硅片后端工程师和封装工程师的紧密合作，并要解决在材料、设计和工艺开发的集成过程中面临大量的巨大困难。材料、设计和工艺过程的复杂集成急需一种有效的建模技术，这种建模技术须能预测芯片后端的应力状态，以便设计人员做出正确选择。

一般情况下，封装所需的聚合物材料要有良好的综合性能，即需要机械性能（如热膨胀系数小于 16×10^{-6}/K）、可控的力学系数、高的刚性和低吸湿性的良好结合。在复合材料中添加一些纳米颗粒，能显著提高复合材料的部分性能参数，如模量、热膨胀系数和刚性（见图 22.22）。而且这些性能提高可以在只对材料的制造方面（如材料流变）有极小影响的情况下实现。这里主要的困难是开发和集成这些材料并且同时要达到性能要求。需要大量的研究，以便设计和改变纳米颗粒与基体的界面，把纳米颗粒按期望分布在聚合物基体上，并探索出纳米复合材料的混合规律。因为纳米颗粒与基体的界面基本控制了纳米复合材料的性能，所以需要新型和适当的化学处理来优化纳米颗粒与基体的界面，以此来最终实现具有特定材料性能组合的复合材料。最后，仅少数几个纳米复合材料系统存在经验混合规律，但是需要探索出适用于所有的纳米复合材料的全局性、预测性的混合规律指导

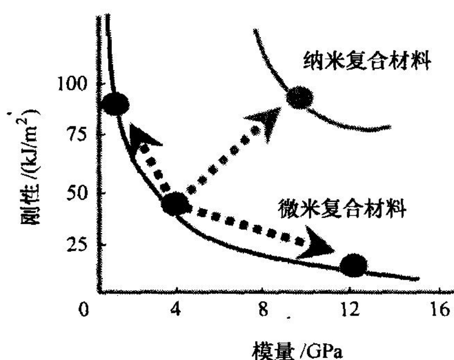


图 22.22　纳米复合材料潜在优点的示意图[26]

原则，来设计出具有指定性能优化组合的纳米材料。

22.6 形状因子管理

系统的形状因子变小在相当一段时间内都是电子工业的主导趋势。这种趋势对移动计算机比较重要，而对手机（见图 22.23）等超移动系统则至关重要。

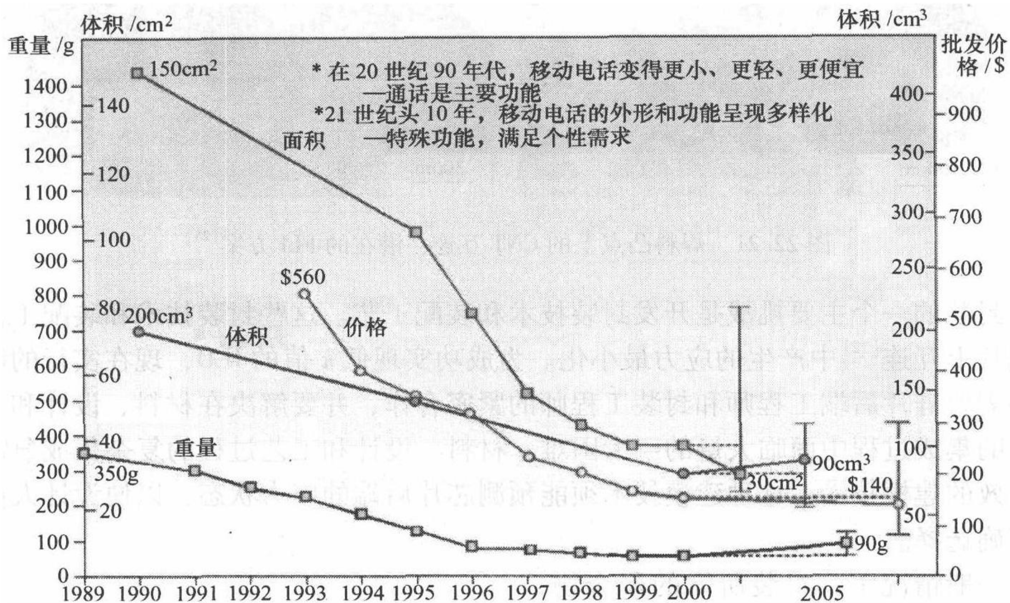


图 22.23 移动电话的发展变化（美国 Prismark Partners 有限责任公司提供）

封装工业已经对这种需求作出了很好的回应。在封装形状因子减小的早期，封装尺寸减小是通过简单地减小 2LI 的间距来实现的。后来，减小管芯的厚度和管芯上方复合模的厚度等尺寸，则导致封装变薄（见图 22.24）。这最终导致芯片级封装（CSP）概念的产生。CSP 封装的面积为管芯面积的 1.2 倍[27]，而传统塑料球栅阵列（PBGA）技术封装的面积为管芯面积约 2 ~ 10 倍。通过减小 BGA 的间距、接合线的长度和线圈的高度、减薄管芯、改进模型材料和加工工艺，可以实现 CSP。模塑基体阵列封装（Molded Matrix Array Package，MMAP）装配工艺则促使了 CSP 的大量生产。方形扁平无引脚（QFN）封装和晶片级封装（WLP）等封装类型也属于 CSP 的范畴。

在开发出传统 CSP 后，接下来开发出了堆栈芯片级封装（Stacked-die SCP，SCSP）。在 SCSP 中，多个线键合管芯在封装中形成堆栈。这就需要更进一步减薄管芯，绝对地控制线键合、管芯粘结及模型工艺，以及减薄基板。进一步减小封装厚度或增加堆栈中管芯的数目，可能需要广泛应用倒装芯片封装和硅通孔（TSV）工艺[28]。

对 SCSP 而言，管芯试验成品率是一个重要的考虑因素。当经济上可行时，管芯试验成品率的降低会限制 SCSP 中管芯[29]的最大数目。除此之外，从商业因素考虑，如多个供应源和库存的管理，也导致人们选用层叠封装（PoP）技术（见图 22.4）。PoP 允许系统制造商从不同的供应商处分别采购顶层封装和底层封装，然后装配这些组件。与 SCSP 相比，PoP 对系统体积的不利影响非常小。注意，在 PoP 的顶层封装和/或底层封装中可能含有堆栈管芯。

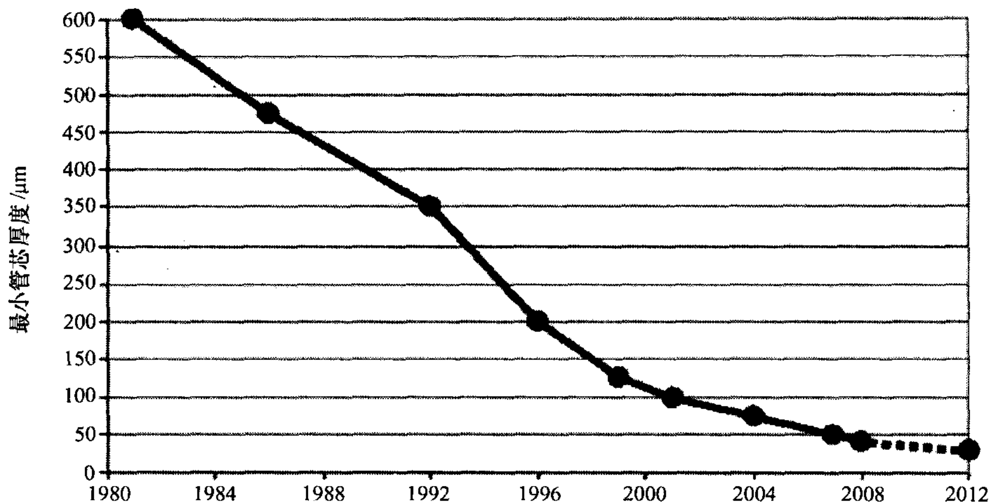


图 22.24　最小管芯厚度的发展趋势（美国 Prismark Partners 有限责任公司提供）

通过相同或不同的工艺技术，SCSP 和 PoP 都能把多块芯片放置在同一个封装内。因此，逻辑器件、DRAM 和 RF 芯片可以装配在同一个封装中。这类的封装就能像一个系统或子系统那样运行，因此人们把这种封装称作系统级封装（SiP）。SiP[30]有很多类型和变体，其大部分在减小超移动系统的形状因子中起重要作用。

SiP 面临的挑战是多重的。这些挑战包括制定适当的行业标准来管理 PoP 的接口，确定管芯键合焊盘的位置和分布以便实现封装中不同芯片的高效互连。另外一个重点是，找出一种经济上可行的方法来保障确好芯片（Known Good Die，KGD）的实现，之后才能把确好芯片应用在 SiP 中。毫无疑问，SiP 及其他薄封装所面临的最大挑战是解决极薄管芯所涉及的技术问题。极薄管芯带来的挑战包括管芯减薄的加工工艺、应力导致的电气特性变化和封装翘曲。当晶片的厚度降低至 40μm，甚至在某些情况下低至 10μm 或者更低[30]，就需要严格控制晶片厚度及表面粗糙度的波动，以便释放晶片减薄加工产生的残留应力，同时保护管芯以免其在晶片变减薄加工和管发生破碎和断裂。另一个主要挑战是操纵严重翘曲的薄晶片和管芯。这需要改进晶片和管芯的载体、拾取及放置设备来使晶片和管芯在装配过程中保持平坦。人们已经发现，机械应力可能影响晶体管[31]的电气特性。管芯结构的选择

及薄封装中各组件材料性能和大小的变化，会对薄管芯的应力水平产生重大影响。当薄管芯的封装非常薄时，封装的刚性会很低，因此封装很容易发生翘曲变形。而管芯厚度的不断降低会使这个问题更加严重，以至严重影响基板装配的成品率。为了减小基板装配中 BGA 的间距，就需要使用共面性更好的 BGA 的焊球阵列，这使得薄封装的翘曲问题更加难以解决。解决这些问题则需要新型的封装材料和工艺技术。

22.7 总结

个人计算机和商业计算机系统及超移动装置中高性能逻辑封装的发展过程，会受到各种驱动因素的影响。本章说明了其中的一部分驱动因素。随着硅片的特征尺寸在纳米尺度内不断缩小，封装技术正面临各种挑战，封装技术需要与下列领域的发展趋势保持同步：物理密度持续缩小、功率传输、信号带宽、热管理、结构完整性和形状因子减小等。

成功应对这些挑战需要采用新型的封装解决方案，这就需要加快纳米技术等新兴技术从研究成果向经济上可行的实施方案的转变过程。但是，当电子产品的复杂度增加时，产品的研发周期和封装成本有可能增加。新兴技术将会继续不断涌现，成功地利用这些新兴技术解决复杂性和成本问题既是巨大的挑战，也是巨大的竞争优势。

参考文献

1. G.E. Moore, “Cramming More Components onto Integrated Circuits,” *Electronics*, Apr. 1965, pp. 114–117.
2. M.T. Bohr, R.S. Chau, T. Ghani, and K. Mistry, “The High-k Solution,” *IEEE Spectrum*, Vol. 44, Oct. 2007, pp. 29–35.
3. K. Mistry, et al., “A 45 nm Logic Technology with High-k + Metal Gate Transistors, Strained Silicon, 9 Cu Interconnect Layers, 193 nm Dry Patterning, and 100% Pb-Free Packaging,” *IEDM Technical Digest*, Dec. 2007, pp. 247–250.
4. S. Chou, “Integration and Innovation in the Nanoelectronics Era,” *IEEE Solid-State Circuits Conference Digest*, 2005, pp. 36–41.
5. R. Shukla, et al., “Flip Chip CPU Package Technology at Intel: A Technology and Manufacturing Overview,” *Electronic Components and Technology Conference*, 1999, pp. 945–949.
6. V.K. Nagesh, et al., “Challenges of Flip Chip on Organic Substrate Assembly Technology,” *Electronic Components and Technology Conference*, 1999, pp. 975–978.
7. M. Renavikar, et al., “Materials Technology for Environmentally Green Microelectronic Packages,” Intel Technology Journal, Vol. 12, No. 1.
8. R.R. Tummala, ed., *Fundamentals of Microsystems Packaging*, McGraw-Hill, New York, 2001, p. 368.
9. A. Yeoh, et al., “Copper Die Bumps (First Level Interconnect) and Low-K Dielectrics in 65 nm High Volume Manufacturing,” *Electronic Components and Technology Conference*, 2006, pp. 1611–1615.

10. N. Na, J. Audet, and D. Zwitter, "Discontinuity Impacts and Design Considerations of High Speed Differential Signals in FC-PBGA Packages with High Wiring Density," *Electrical Performance of Electronic Packaging*, Oct. 2005, pp. 107–110.
11. D. Mallik, K. Radhakrishnan, J. He, et al., "Advanced Package Technologies for High-Performance Systems," *Intel Technology Journal*, Nov. 2005, pp. 259–271.
12. R. Darveaux, et al., "Solder Joint Fatigue Life of Fine Pitch BGAs – Impact of Design and Material Choices," *Microelectronics Reliability*, 2000, pp. 1117–1127.
13. K. Aygun, M. Hill, K. Eilert, K. Radhakrishnan, and A. Levin, "Power Delivery for High-Performance Microprocessors," *Intel Technology Journal*, Nov. 2005, pp. 273–283.
14. Intel Corporation, available online at ftp://download.intel.com/technology/computing/multi-core/multi-core-revolution.pdf.
15. C.M. Garner, et al., "Challenges for Dielectric Materials in Future Integrated Circuit Technologies," *Microelectronics Reliability*, 2005, pp. 919–924.
16. U.A. Shrivastava, et al., "Package Electrical Specifications for Giga Bit Signaling I/Os," *Electronic Components and Technology Conference*, 2003, pp. 1452–1458.
17. A. Alduino and M. Paniccia, "Wiring Electronics with Light," *Nature Photonics*, 2007, pp. 153–155.
18. L. Schares, et al., "Terabus: Terabit/Second-Class Card-Level Optical Interconnect Technologies," *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2006, pp. 1032–1044.
19. R. Mahajan, et al., "Advances and Challenges in Flip-Chip Packaging," *IEEE Custom Integrated Circuits Conference*, 2006, pp. 703–709.
20. R. Venkatasubramanian, et al., "Thin-Film Thermoelectric Devices with High Room-Temperature Figures of Merit," *Nature*, 2001, pp. 597–602.
21. S. Krishnan, et al., "Towards a Thermal Moore's Law," *IEEE Transactions on Advanced Packaging*, 2007, pp. 462–474.
22. B. Chandran, R. Mahajan, M. Bohr, and Q. Vu, "The Mechanical Side of Ultralow k: Can It Take the Strain?" *FUTURE FAB International*, 2004, pp. 121–124.
23. S. Muthukumar, et al., "High-Density Compliant Die-Package Inter-connects," *Electronic Components and Technology Conference*, 2006, pp. 1233–1238.
24. A. Cao, et al., "Super-Compressible Foamlike Carbon Nanotube Films," *Science*, 2005, pp. 1307–1310.
25. A. Kumar, P.M. Ajayan, R. Baskaran, and A. Camacho, "Novel Low Temperature Contact Transfer Methodology for Multiwalled Carbon Nanotube Bundle Applications," *MRS Spring Meeting*, San Francisco, CA, Apr. 2007.
26. V. Wakharkar and C. Matayabas, "Opportunities and Challenges for Use of Nanotechnology in Microelectronics Packaging," *MRS Spring Meeting*, San Francisco, CA, Apr. 2007.
27. Joint Industry standards on "Implementation of Flip Chip and Chip Scale Technology," IPC/EIA J-STD-012.
28. M. Kawano, et al., "A 3D Packaging Technology for 4 Gbit Stacked DRAM with 3 Gbps Data Transfer," *IEDM Technical Digest*, 2006, pp. 1–4.
29. K. Brown, "System in Package – The Rebirth of SIP," *IEEE Custom Integrated Circuits Conference*, 2004, pp. 681–686.
30. Assembly and Packaging Section, International Technology Roadmap for Semiconductors, 2007.
31. A. Hamada, et al., "A New Aspect of Mechanical Stress Effects in Scaled MOS Devices," *IEEE Transactions on Electron Devices*, Apr. 1991, pp. 895–900.

第23章 纳米电子学前景：应用、技术和经济

G. Q. Zhang

23.1 简介

半导体器件产业及其供应商是今天高科技经济的基础。2005年，半导体器件产业的全球销售额达到3400亿美元，它所支持的电子系统的全球市场达到1.3万亿美元，它所支撑的服务业的价值高达6万亿美元。半导体器件产业的应用非常广泛，从运输到医疗，从普通广播到电子银行服务，都能找到半导体器件的踪影。

在微电子时代，半导体器件的大小采用微米（10^{-6}m）来度量，而在纳米电子时代，半导体器件的尺度减小至纳米级别（10^{-9}m）。半导体器件从微电子时代向纳米电子时代的转变，会使半导体器件的应用比现在更加普遍。这种转变会使更多的日常事物具备更高的智能和交互性。其结果是，在我们生活的方方面面，从个人保健和交通管理到公共安全，硅芯片技术都会发挥重要作用。

本章将简要地概述半导体器件当前和潜在的应用领域，突出其主要的技术困难和研究议程，并讨论微电子技术及纳电子技术的经济意义。

23.2 应用

未来社会期望这样的环境：环境对人的存在和需求极为敏感，反应极为迅速，这种环境的典型特征是环境中分布有许多互连的隐形装置，且这些装置能够自动觉察它们所处环境的状态，能够识别个人用户，并按用户需要进行自动调整，而且能在不需要用户有意调节的情况下准确预计每个用户的渴望。换言之，环境将变得更加智能化。

尽管微电子和纳电子与人类生活的各方面息息相关，但本章只强调如下的六个应用领域[1-4]，这六个领域的推动力量都是明确的社会需求。

23.2.1 医疗

在许多发达国家，医疗花费的增长幅度一般高于GDP的增长幅度，而医疗花费的持续增长就需要改革医疗系统，以便提高医疗系统的效率和治疗质量。达到这种效果的一种方法是，把医疗系统的功能从治疗病人转变为保持健康和防治疾病。

目前，在荷兰等国家正在实施的医疗改革增加了人们的责任，人们需要选择哪个医生、哪个医院、哪种保险和保险等级，并为这些选择负责。这种情况下，人们就需要了解如何投资自己的精力和金钱。医院外的保健服务，如集体实践式治疗、周末服务、出院后的保健、保健通道或“综合服务”，正在不断涌现，这导致一个病人会同时接受多个专业人士的医疗和保健服务。因此，这些专业人士都需要获得病人的最新信息，不仅包括病人在办公室时的信息，也包括病人出行时的信息。病人的远程监控和远程支持对如下两点非常重要：病人出院后的保健，预防慢性病人的再次住院。

然而，目前还没有适当的方式来实现上述功能，至多只有初步的尝试。一种可能的方法是利用传感器或传感网络。传感器或传感器网络从病人身上捕获相关的信号后，把信号传递到一个健康应用设备，这个健康应用设备会根据存储在多个地方（包括医院和全科医生的电子档案）的健康信息来为病人给出个人化的保健意见。像这样的方法不仅适用于处于恢复期的病人和有慢性病的病人，也适用于渴望通过维持健康的生活方式来保持健康状态的个人。

医疗系统的成功变革需要如下设备与技术：传感器、执行器、执行器与传感器网络（用于实现家庭和移动监控、安全和隐私）之间的连接设备、基于角色的精细化访问控制、互用性标准、应用层的数据交换协议、到互联网主干网的多访问网络的运用、服务的动态配置、万维网服务技术和允许多个保健信息电子记录服务机构（如医院、全科执业医师和其他保健服务供应商）合作的生态系统。

而且，也有必要对治疗过程本身进行改进。治疗过程可以描述一个医疗工作流程，该流程涉及医院内、医院外的各种技术来预防、诊断、治疗和监控疾病。为了提高病人的预期寿命，病人进入住院与接收治疗之间的间隔应该尽可能短。这也需要把微创治疗当作医学干预的标准方法。另外的一个关键是优化病人的信息流，以便所有必要的信息都是可用的，并且在需要时可获得。这些信息包括病人历史、既往病史、用药历史、先前的诊断图像等。

为了减短病人在医院的时间，很重要的一点是能够追踪病人在整个医院中的移动。在病人每次与医护人员接触之前，医护人员应提前获取病人的相关信息。这意味着需要采用一个安全可靠的环境识别系统。另外的一个重点是，能够快速访问病人的过去和当前医疗信息。诊断成像，作为获得病人实际信息的主要技术，应该能在短时间内处理并输出有关病人各方面的高度结构化的信息。这涉及了短时间内大量的图像处理，其基础是正电子发射断层扫描成像（Positron Emission Tomography，PET）技术和单光子发射计算机断层成像（Single Photon Emission Computerized Tomography，SPECT）技术等分子成像技术，并使用分割法来孤立器官和相关的代谢过程。多模态介入空间（如 X-MR、X-CT、X-Spect 和 PET-CT 等）对监控和评估病人的阶段诊断和治疗进程是重要的。多种模态和多模态处理技术能加快整个治疗过程，改善病人的治疗效果，并减少治疗花费。通过采用先进的数值模拟工具来

预测治疗过程，也能以更经济的方法来改善病人的临床治疗效果。

在病人接收治疗后，把病人转移到医院外的其他地方（如病人家里或较经济的康复中心等）进行远程监控，可进一步减小病人在医院的时间。这种情况下，对病人进行有效监控需要医务人员和病人之间的网络连接可靠、安全和牢固。监控系统应该自主地将监控所获得的信息与病人的概况进行比较。监控系统发出的警报应该准确且及时，以便能对危险的并发症进行直接治疗。救护车应该连接在监控网络中，以保证紧急情况发生时，病人在运送过程中就能接受准确的治疗。

微创治疗需要手术中实际的图像信息。在治疗前，对血管内装置进行虚拟模拟将成为确定该装置尺寸、部署位置和潜在并发症的标准方法。这使得医生能在不对病人进行手术的情况下看清病人体内发生的状况。故而，能在甚至更短的时间内获得反映病人当前状态的高度结构化的信息。因此，为了满足这些需要，就要研发先进的医疗设备、诊断医疗成像和导管及相关设备。尤其，病人的当前状态应参考更早获得的病人的医疗数据。这些信息不应该被病人体内的可动器官（心脏、肺）干扰。为了减小治疗所造成的伤害，医疗设备应尽可能地智能化，以便其能半自动地找到通过病人的最佳方式，并以这种方式通过病人。

可通过一些方法来减小治疗失败的情况。通过将医疗实践的专业技术规范化到可用的数据库中，可以使医疗人员在正确的时机选择正确的医疗方案。半自动支持系统能够根据这些医疗方案引导诊断和治疗过程。在异常情况下，专家需要选择或增加新的医疗方案。在实时的情况下，先进的信息技术对做出正确的诊断和治疗决策、计划并执行工作流程是必需的。当病人在医院内部或医院外移动时，需要无线装置来确保每个病人均得到正确的治疗。

另一个领域是预防。疾病预防可通过群体筛查来实现，主要检查高危害疾病，如乳癌、前列腺癌和结肠癌等。但是，对群体筛查获得的信息进行分析和识别少数的例外情况，需要计算机辅助检测等技术来提高放射线专家的工作效能。

IT 服务，比如病人信息的长期存储和中期存储，会被外包以减小医院的管理成本。这种情况下，医院就需要病人的外部医疗信息来改善其诊断和治疗计划。医院基础设施要确保医疗人员能实时、安全和可靠地访问外部医疗服务机构的相关医疗信息。

凭借新型生物传感器，快速、高灵敏的 DNA/蛋白质检测成为可能。甚至在患者报怨症状之前，生物传感器就能从试管中简单的液体样本（如血液、唾液、尿液等）诊断出多种疾病。类似的测试则能识别出那些容易患特定疾病的人，并允许他们进入下一步的筛查程序。这种筛查程序能在这种疾病的发病早期识别出已经患有这种疾病的受查人。传统成像技术和分子成像技术正在融入疗法之中，它们能准确定位并根除病变的组织。早期诊断会带来更及时的治疗，更及时的治疗则能改善病人的愈后结果和病后护理。通过把疾病扼杀在萌芽中，消除了许多治疗过程对人体的伤害，或者使它们成为微创治疗。病人身体上装备的各种传感器会持续监控

他们的健康状态，并通过远程监控网络把健康状态的重大变化报告给医疗机构，这样，病人就能尽快回家并更快地恢复。而纳米药物则将彻底变革人体修复技术，生物种植体技术能使盲人恢复视力和使失聪的人恢复听力。自动化的药物注入种植体将防止癫痫病等疾病。

纳电子技术也面临着许多挑战，如纳电子材料的生物适应性、纳电子器件的可靠性和对纳电子器件的低功耗要求。开发含有种植体的生物兼容的封装会推动系统级封装（SiP）进一步小型化至临界尺寸，同时，系统级封装还要处理如下装置和器件的集成：生物传感器、纳米电子机械系统（NEMS）/机电一体化装置、光学器件、能量采集系统和 RF 界面。同时，这些高度复杂的异类系统必须提供生命维持系统所需的极高可靠性。

23.2.2　移动/交通

为了实现可持续的道路运输，如下各项是必不可少的：安全性（能增加所有道路使用者的安全性）、机动性（能满足机动性和货物运输量的显著增加与改变）、可持续的传动系（能减小车辆的环境影响，并有效地管理和应用能源）。因为道路交通量在持续增长，所以对道路安全管理系统的要求在不断增加。在控制速度和避免碰撞方面，道路安全管理系统应能凭借线控驾驶系统而胜过车辆的驾驶员。同时，数据（传递至或来自移动车辆的信息）的传递负荷在不断增加，这些数据不仅有驾驶员的信息、导航信息和娱乐系统的信息，还包括车辆跟踪和道路收费系统所需的信息。世界上有限的石油和能源将刺激人们开发更节约燃料的车辆和新能源（电池或燃料电池驱动的）车辆。纳米电子将成为这些进步的核心。

随着电子行业和电子应用变革的逐步推进，汽车行业迎来了新的技术——人机交互（Human Machine Interaction，HMI）技术。它体现着人们对新型智能车辆系统（如线控驾驶系统）的期望、认可、态度与行动。尽管 HMI 技术本身并不新颖，但是对 HMI 技术的其他需求需要新的研究。考虑到司机及所有其他道路使用者的安全、效率、专业运输的生产率以及舒适性，HMI 技术越来越重要。电子技术则能允许最大限度地提高舒适度；信息娱乐是该领域中最强劲的增长点。

数字化革命正在整个汽车产业推进，它带来了如下创新领域：可靠性、信息和通信技术。电子和软件是研发机构和汽车产业面临的关键挑战。2002 年，电子和软件所创造的价值在整车所创造的价值中所占的份额是 20%，其中 2/3 是在软件方面。在未来的汽车创新中，超过 90% 的创新会在电子系统及其内置软件方面。电子及其内置软件会推动人们开发各种更复杂的内置系统，除了主动安全性系统外，这些系统一方面用于提高汽车的舒适性，比如通过车内信息、导航和娱乐，另一方面用于保护环境：低污染、低燃料消耗、新燃料、轮流推进技术等。2015 年，电子系统所创造的价值在整车创造的价值中所占的份额将达到 35% ~40%。

汽车电子系统必须满足非常苛刻的条件，如高温、高湿度、高振动、高流体污

染和电磁兼容（Electromagnetic Compatibility，EMC）。尽管对于传统 IC 类型的封装器件而言，这些问题大部分已经解决，但是当这些封装中集成有传感器、执行机构、机电一体化元器件和光电功能元器件时，汽车电子系统又会面临一整套全新的挑战。一些系统，如防撞雷达和发动机助推器/牵引电机的驱动装置，从频率能力或功率传递/热控制能力等角度看，将会超越当前半导体方案的性能极限。当前的半导体方案因大批量生产而价格低廉。另外，因为线控驾驶系统在汽车中扮演着关键角色，所以它需要极高的可靠性，即失效率降低至十亿分之几，这就意味着生产的所有器件都要完美无缺。此外，汽车产业给电子系统强加一些特别的约束，如零件的保质期高达 20 年，必须遵循欧盟的相关指令。

23.2.3 安全

纳米电子在安全领域的应用主要在个人紧急情况和家庭安全系统，以及政府主导的保护系统，以免社会受到犯罪和恐怖主义的危害。要在不限制自由的条件下大规模地部署个人保护设施，就要安全系统可靠且容易使用。需要改进对个人的识别技术，提高对爆炸和化学战剂（Chemical Warfare Agent，CWA）等威胁的探测效果。对于纳米电子提供的必要的传感器、计算能力和可靠性，其成本应足够低，以便安全系统能深入布置在我们环境的方方面面。这些系统需要包含嵌入式系统中的高级算法和集成解决方案必需的各种标准，而嵌入式系统则要能融合在基础设施之中。

要实现纳电子产品在军用、民用和个人安全系统中的大规模运用，需要把其成本降到 1/10。例如，美国国防部（Department of Defense，DoD）所需的小型化探测器的市场就接近 5 亿美元；紧随军用和民用市场，在欧盟和美国个人市场将超过 50 亿美元。

安全系统可以分成三类：第一类是低价的个人紧急系统和家庭保护系统，它们的价格应是消费者可以支付的；第二类，用于航空、交通、航海、大型购物中心等的高性能、高效系统；第三类，分散信息系统，如电子银行系统、电子订货和付款系统，以及多个治疗服务供应商（如医院和其他机构）和病人间的健康信息系统。对于这些安全系统，必须在安全和隐私传统解决方案的封闭 IT 基础设施中的多个地点加入认证和个人识别等通用装置和专用装置（远程监控）。为了能够实现大规模推广应用，这些系统需要是不显眼的且成本低廉。因此，这些系统必须小巧且容易使用，而且只有高度小型化才满足未满足的市场需求。然而，高可靠性要求意味着这些系统必须复杂且多功能，以便它们能依据多种参数（指纹、声音、虹膜形式等）的组合而不是单个参数来做决定。这就需要集成各种传感器、MEMS/机电一体装置和光子装置。这些装置要能通过有线网络和无线网络与其他装置或系统进行通信，且这些装置必须牢固可靠以防遭人破坏，同时这些装置要能够承受可能影响其性能的环境状况（辐射、化学腐蚀、振动等）。

23.2.4 通信

人们越来越习惯于联系朋友和亲人、获得信息服务的便捷途径，而且当这些途径不能用时，人们会变得非常沮丧。为了任何时间、任何地点都能获得信息，要依靠连接设备和通信设施。现在，越来越多的信息是通过无线网络（无线电话、无线保真网络等）传播的，以便满足在任何地点都能获取信息这一要求。将来，这样的通信系统一定会更容易使用，甚至会达到这样一种简单易用的情形——使用者不用关心任何具体的连接信道，信息就会自动地通过任何可用的通信信道传递到使用者的信息接收设备。同时，系统的带宽会显著增加，以便处理不断增加的数据传输量（如声音、图像、视频和文件传送等）。我们需要确保它们更加安全，以防备窃听者和黑客。

纳米电子不仅需要去满足手持便携式通信装置的小型化要求，同时还要让这些通信装置拥有更多的功能，即要把更多种类的通信信道封装在装置之中，这就会带来多频带、多模式的通信装置。这些多频带、多模式通信装置将是把通信从具体的通信管道中解放出来的关键，也预示着无缝通信的全新时代。同时，无线通信信道的频率会更高，以此来增加数据传输速率和最大化频谱的使用率。这将需要增加射频微机电系统和新射频装置的集成度，这些新射频装置要能允许电路在不同射频信道和调制系统间重复使用。

在终端对终端服务中，需要采用嵌入式系统技术，以便多频带、多模式通信装置部署在容易使用的系统中，这些容易使用的系统符合用户的要求，适合他们的日常工作和个人生活方式。

因便携式通信装置具有更多的功能，低功耗将成为更加关键的要求。在电池充电甚至自主充电之间，装置的工作时间要长，这就要求通信装置中集成有能够从周围环境中获得并存储能量的能源提取器件。同时，可购性、可靠性和环境兼容性（一次性、循环利用和再利用）将成为开发和推广便携式通信装置的其他主要推动力量。

23.2.5 教育/娱乐

教育和娱乐电子信息不仅要在任何时间任何地点都能够获得，而且其必须有合适的质量和正确的格式。在许多不同的地方（在家里、在车里、在街上、在酒店等）都将会要求设有获得信息的途径，而且要有适宜的信道（地面传播、卫星、电缆、电话线、无线、磁盘等），以便传递信息。然而，在每一个地方，信息内容的显示设备和人们对信息内容的期望都是不同的（例如，与可视电话相比，人们对平板电视的期望自然不同）。数字媒体，如DVD和高清电视（HDTV），提高了人们对视频质量的期望值，然而这些高质量的视频媒体也将必须通过现有的网络来传递。

在保持所需质量的条件下，通过一系列通信信道传递高质量媒体的需要，将需要开发多种格式的编码器/解码器、数据压缩软件和传输系统，以便使媒体传播设备（如互联网服务器）依据信息内容的接收显示设备的性能自动调整信息的传输。信息的存储和分配设备（如CD、DVD、数字家庭网络等）将需要进一步发展，以便满足电子信息供应商的数字权利管理要求。

电子信息的生产商需要新型的设备（如HDTV录影设备和轻巧的便携式HDTV摄影机）来记录信息，而电子信息的供应商则需要先进的视频压缩和传播方案来分配信息。

用户需要创造、处理、甚至发布（有时对于特定的观众）他们自己的电子信息，这就要求在如下方面取得很大进步：摄像设备（如数码相机和摄像机）、图像分析工具和提高图片质量的工具。并且，这些设备和工具的价格都要设定在消费者可支付的价位。

虚拟世界和游戏等中的交互电子信息需要开发新的电子信息格式标准、显示设备和交互方式（如凝视和手势）。且与电视和电脑相比，这些新型显示设备要能给用户带来更强的体验，如灯光效果、先进的音频、3D视频和动态体验。

23.2.6 能源/环境

《欧洲可持续发展策略（修订版）》（European Sustainable Development Strategy, Renewed）所涉及的主要问题中，能源问题处在第一位。随着生活水平的提高和机动性的增加，能源的消耗不断膨胀，这给全球能源资源处带来了沉重的压力。而中国和印度等新兴经济体的崛起则可能会进一步扩大全球的能源需求。与此同时，人们已经开始担忧大量燃烧化石燃料引起的全球变暖和气候变化等问题。

开发新能源将再也无法满足未来的能源需求。甚至在最乐观的估计下，可再生能源资源也不能满足未来能源需求的10%。易于获得的主要新能源是能源节约。尽管在最近的20年里，工业生产、机车和照明的电子控制已经显著降低了能源消耗，但是能耗依旧有很大的降低空间。

在最近的一份文件中，欧盟估计约20%的能源因效率低下而被浪费。在节能方面，纳米电子能起主要作用。纳米电子能推动的节能领域有汽车和飞机发动机的管理、家用电器、照明和供暖设备及交通协调。推广纳米电子，其最终结果将不仅是急剧降低能源消耗，而且会对环境保护有重要贡献。

纳米电子也能以其他的方式支持环境保护：网络式自主传感器可追踪重要的数据，如空气和水污染、森林火灾、地震和火山爆发；通过分布式计算能力所支持的传感器集成网络，能够更好地了解气象和地理现象，从而可防止大范围的灾难，同时采用能够提供实时DNA分析的生物电子装置，有助于防止疾病的传播。

推广这些应用装置不仅需要传感器领域的重大进步，也需要射频通信、能源提取和便宜且低能耗的计算电源等诸多领域的共同进步。此外，环境保护也需要能实

现循环利用和再利用的生产技术、材料和产品特性。

23.3 技术

技术的爆发性发展对半导体产业的成功至关重要。半导体技术的发展方向可以概括为以下六个方面[1,3,5-7]。

23.3.1 遵循摩尔定律

遵循摩尔定律覆盖了 CMOS 逻辑器件和存储技术的整个发展过程，本质上由尺度缩小控制并遵循摩尔定律。其涉及的关键技术如下[1,6]：

（1）光刻技术

挑战如下：

1）开发新技术和基础设施，以便把延伸浸没式光刻技术延伸至 45nm 和 32nm；

2）开发新的技术和基础设施，以便极远紫外光（Extreme Ultraviolet，EUV）刻技术能应用于制备特征尺寸在 32nm 以下的器件；

3）开发给力的基础设施，以便研发阻膜，理解极限机理；

4）为早期开发/原型制备/小批量生产等，开发无掩模光刻（Maskless Lithography，ML2）技术；

5）说明印刻技术和其他非进化光刻策略的重要性和潜力。

（2）逻辑技术

挑战如下：

1）开发联合设计的基板/材料/设备；

2）开发技术和设备，以实现 32nm 产品所需的高介电常数/金属栅极堆栈；

3）开发技术和设备，以实现 32nm 产品的三维结构（多栅极和多通道）；

4）从物理上理解晶体管的极限，如传递的物理机理、设备匹配、原子级统计波动的影响；

5）评估低介电常数/铜互连方案的极限；

6）开发新型的解决方案（如气隙、三维结构）。

（3）存储器

挑战如下：

1）高密度集成，这意味着存储器件需要急剧缩小；

2）非易失性；

3）速率；

4）能耗。

（4）动态随机存取存储器

挑战如下：

1）开发新型的电容材料；

2）为后30nm产品开发新的存储结构；

3）采用45mm的晶片。

（5）非易失性存储器

其挑战主要涉及新材料：

1）开发高介电常数的材料，以用作多晶硅层间电介质（interpoly）；

2）开发新材料，以实现电荷存储所需的离散势阱层（discrete trap layer）；

3）开发低介电常数的材料；

4）探索3D胞状结构。

23.3.2 后CMOS技术

“后CMOS技术”包括了大部分的先进技术，这些技术能允许逻辑和存储器件超越硅基CMOS技术的物理限制并继续缩小。

在过去30多年里，半导体器件一直按照摩尔定律持续缩小，现在我们会很快达到CMOS器件缩小的极限，因为我们正在到达器件功耗大大增加而器件运行速度增加不足的阶段。产生这些高危害影响的原因是沟道流动性降低和小加工几何结构的互连电阻增加。功耗增加的原因主要是泄漏电流增加、短沟道效应、源极-漏极隧穿和pn结隧穿。此外，互连正日益成为一个限制因素：互连间距减小、触点变小和通孔尺寸减小都会增加互连的总电阻，同时互连间距减小也会增加传播电容。其后果是信号的传播延迟和充放电涉及的功耗都增加了，以至于传播延迟和充放电涉及的功耗达到了现有的90nm逻辑器件的水平。同时，大量的晶体管仅用于驱动互连线，而未能起到计算作用。现有材料的物理界限已经达到，在这个领域不可能有大的进步。

除此之外，缺陷的影响正日益增加，光刻工艺和器件设计也日趋复杂，这显著增加了器件的制造成本。同时，纳米级工艺波动所产生的变化也会严重影响产量和成本。即使不考虑物理限制，这些影响的整体效果也会使我们更加接近CMOS缩小的极限。

开发后CMOS技术可采用逐步进化的方法，即在经典CMOS技术中引入纳米技术的概念、结构和器件，如开发突破性技术来替代CMOS。可供引入的纳米技术结构有量子细胞自动机、细胞网络、可重构计算机、量子计算和受生物学启发的结构等。可供引入的纳米技术器件有D逻辑器件（即半导体纳米线装置和碳纳米管场效应晶体管）、共振隧穿器件（如共振隧穿晶体管（Resonant Tunneling Transistor, RTT）、共振隧穿器件-场效应晶体管（Resonant Tunneling Device-Field Effect Transistor, RTD-FET））、纳米浮动栅存储器、纳米线存储器、分子存储器、分子开关、单电子晶体管（Single Electron Transistor, SET）、旋转逻辑存储器件和铁磁逻辑

器件。

23.3.3　超越摩尔定律

近几年来，越来越多的微电子技术越过摩尔定律的界限而进入“超越摩尔定律”（More than Moore，MtM）领域。从技术角度看，超越摩尔定律涵盖了所有基于或源于硅技术的技术，但这些技术并不简单地遵循摩尔定律。一个典型的例子是，电感、电容和电阻等无源元件正在被集成在硅片上，以此来满足当前多频带、多模态移动电话的集成要求。超越摩尔定律技术的其他例子有高电压、功率、模拟、RF 器件、固态照明、传感器和执行器等。

现有的非传统 CMOS 半导体工艺技术已经实现了高电压、低功率、模拟、射频器件和固态照明。除此之外，需要新的专用技术来实现机械的、热的、声的、化学的和光学的各种功能。纳米技术和生物技术的融合也出现了，而这两种技术都需要全新的晶片加工技术。异质系统的集成将是把不同半导体技术集成到多功能智能产品的关键方法。在环境智能（Ambient Intelligence）领域，通过把电源嵌入电子设备中并把非电子功能添加进电子设备中，超越摩尔定律将最终催生与人体或环境直接连接的界面系统。因此，从应用角度看，超越摩尔定律能够实现功能等同于人的眼睛、耳朵、鼻子、手臂和腿的器件，而超越摩尔定律实现的微处理器和存储子系统则等同于人类的大脑。

超越摩尔定律的技术挑战是超越摩尔定律依赖于具体的应用和产品，如 RF、传感器/执行器、生物射流、高压和电源、MEMS/NEMS 等。超越摩尔定律涉及的部分一般问题如下：

1）通过掌握集成电路、封装和异质系统的要求和交互作用，开发新型的集成工艺；

2）为了经济地大量制备多种与 CMOS 兼容的传感器/执行器/MEMS，建立可重复使用的设计平台、加工和装配环境；

3）对超越摩尔定律工艺和产品的多物理特性进行多尺度模拟、建模和刻画；

4）提高设计的可靠性、可测试性和可制造性。

23.3.4　异质集成

未来的信息通信技术（Information and Communication Technology，ICT）将会是摩尔定律器件和超越摩尔定律器件在一个封装系统（系统级封装或 SiP）中互相融合的产物。系统级封装指的是集成在一个电子封装之内的（多）功能系统，而这些功能系统可通过半导体技术或结合半导体技术与其他技术而制造。系统级封装致力于实现单系统封装的最高价值，这一最高价值可通过如下手段实现：极小型化、集成多种功能（如电学功能、光学功能、机械功能和生物功能）、削断产品的上市时间和提高产品的性价比。系统级封装适用于许多不同的技术，如半导体、传感

器、执行机构、电源、RF 模块、固态照明和各类医疗设备。

为了便于区分，系统级封装可以分为三类：第一类是多芯封装，如多芯片模块（Multichip Module，McM）、一体化产品封装（Product in Package，PiP）和层叠封装（Package on Package，PoP）；第二类指的是通过多种工艺制备的子系统，这些工艺不仅包括 IC 工艺，还包括其他工艺，如无源集成；最后一类，也是最难实现的一类，指的是含有多种功能（至少包括除电子功能外的其他一种功能）的子系统，这些子系统是通过多种技术和异质集成而制备的。

通过这类系统级封装实现的具体应用器件或装置可从如下三方面获利：其一是器件或装置的小型化，其小型化水平能达到片上系统（一种遵循摩尔定律技术方案）的小型化水平；其二是超越摩尔定律方案功能的提高；其三是系统的每个零件都采用最优化的加工技术制备。系统级封装背后的技术就是异质集成技术。异质集成技术不仅把这些元器件集成在同一个封装中，而且还提供系统级封装与应用环境之间的界面。因此，异质集成技术成为了微/纳米电子装置和人们能够交互的系统之间的纽带。异质集成技术必须保证能够把基于不同技术和材料的各种元件集成在一起。例如，一个超小型的单封装生物传感器就可能含有用于检测的光子元件、用于通信的 RF 元件（其所利用的材料为磷化铟（InP）或砷化镓（GaAs））、用于数据压缩和通信协议的逻辑元件和用于能源供应的能源提取和存储元件（热电、燃料电池、薄膜电池）。

异质集成面临的主要技术挑战可以从三个集成级别来说明：

（1）晶片级集成

研究课题如下：

1）通过薄层沉积工艺来实现无源元器件的集成；
2）薄元器件集成；
3）耦合电容集成；
4）通过硅通孔/电源过孔在竖直方向上集成芯片；
5）切片和操纵等薄晶片技术；
6）薄层互连及其对元器件性能的影响；
7）安全可靠的封装。

（2）模块集成

研究课题如下：

1）实现装置的嵌入；
2）柔性基板（辊对辊制造）；
3）光学互连集成；
4）光子封装。

（3）互连、装配和封装

为了满足遵循摩尔定律和超越摩尔定律的集成需求，互连、封装和装配已经成

为了系统成本和性能的瓶颈，而且装配和封装的作用正扩展到包括系统级集成功能。这些因素共同推动了创新在如下方面以前所未有的步伐涌现：

1）新材料（铜/低介电常数、绿色材料、高介电常数介质）；

2）新技术（晶片细化、3D、异质集成、WLP、MEMS 封培育、无源/有源集成）；

3）超高集成密度的异质系统集成；

4）在一个模块/封装上集成不同的功能；

5）集成的片上/片外设计；

6）系统分割及模块化；

7）芯片内部和芯片间的光学通信；

8）集成的能量转换和存储；

9）纳米封装和纳米装配；

10）缩短上市时间和成本。

其他的研究课题如下：

1）微凸点；

2）高温互连；

3）封装和芯片堆叠（Package and Die Stacking）；

4）自动对准/对准支持系统；

5）先进冷却设计的集成；

6）材料。

23.3.5 设备和材料

半导体器件生产设备面临的挑战类似于半导体器件制造商面临的挑战：结构尺寸缩减，三维结构增多，对基板性能的要求更高，高产量要求和异质集成的要求。下面给出半导体器件生产设备面临的主要技术挑战。

（1）光刻技术

极紫外（Extreme Ultraviolet，EUV）光刻技术正逐步迈向 32nm 节点的产业应用。为了满足产业要求并能与 EUV 工具进行竞争，有必要提高晶片的生产量和元器件的寿命，并改善电源以减少元器件的成本。在 EUV 掩膜的生产中，尤其是污染控制方面，仍需进一步努力。更具部分业内人士的看法，相对于其他竞争性的技术而言，32nm 节点 EUV 光刻技术的一个主要优势是，它能延伸至 22nm 节点，甚至是尺寸更小的节点。

同时，浸没式光刻技术仍然是实现 32nm 光刻的一个选择，尤其是当浸没式光刻技术采用高折射率流体和镜片材料，并与双重图形技术相结合时。

无掩膜电子束光刻已经被用于工艺开发和原型制备，尽管它的产量非常低，以至于它不可能用于半导体器件的大规模生产。并联无掩膜电子束操作是否能把无掩

膜电子束光刻的生产率提高至足够高的水平，至今仍无明确的答案。

已经出现了不基于光敏抗蚀剂成像的新型图案方法。纳米压印就是最突出的一个例子。这些方法在芯片生产中的效果仍有待检验；它们更有可能应用于超摩尔技术领域。

（2）晶片加工设备

为了迎接半导体器件制造业未来的挑战，晶片加工设备必须满足两大要求：可制造性及对新工艺和新材料的适应性，这不仅是为了满足多摩尔技术的要求，还要特别地满足关于超摩尔技术的要求。进一步的研究课题包括：

1）开发并应用新型的晶片刻蚀、清洁和沉积技术；

2）应用新的化学试剂和材料；

3）最小化加工导致的晶片/装置损害；

4）降低热成本；

5）革新容器原位清洁工艺；

6）提高步长覆盖率；

7）改善高长宽比结构的填充性能；

8）改善电介质和金属结构的平面化技术；

9）接口工程。

（3）超越摩尔设备

超越摩尔技术要求设备能够实现异质集成和异质装配。当把所有的系统集成在封装中的单个硅芯上时，即采用所谓的系统芯片（SoC）方法时，封装会变得很困难。当把带有非数字元件的多个管芯集成在单个封装上以便实现特定功能，而这些功能在技术上难以整合在单个系统芯片中，或在商业上不便于合并在单个系统芯片时，封装将更加困难。

对于纳米电子技术的发展，材料将起关键作用。从某种程度上来说，纳米电子的成功依靠的是两点：其一是对材料性能和特性以及它们在制造过程、质量鉴定试验和使用条件下界面的深刻理解；其二是按照特殊的应用需要而调整材料设计的能力。在微电子设计中，材料所带来的挑战已经非常严峻。而在纳米电子和超摩尔技术中，这些挑战只会更加严峻，因为多尺度效应和多种材料兼容性、稳定性和可靠性是纳米电子和超越摩尔技术取得成功的关键。在这些挑战中，对材料和材料界面进行建模和刻画尤为重要，故而需要更多的研究，尤其是在多尺度、多物理场和依赖时间的场合下。

23.3.6 设计

电子系统从微电子技术向纳电子技术的转变极大地提高了电子系统的功能，以及系统芯片和系统级封装的应用范围。所付出的代价是电子系统的设计效率很难跟上其日益增加的复杂性和功能性。因此，高要求的电子系统方案必须能够准确把握

系统企业（System House）提供的正式设计说明，从而使设计人员在可用技术的基本约束范围内探索高级的系统和架构。必须支持产品开发所有方面，如数字、模拟/混合信号、功率电子学、嵌入式软件和微机电系统（Micro-Electro-Mechanical System，MEMS）与纳机电系统（Nicro-Electro-Mechanical System，NEMS）等非电气部件。目前，产品设计日趋复杂，通常包括以下内容：系统级设计、硬件和软件联合设计、电路设计、封装设计、装配设计、在测试和可靠性及可制造性约束下产品的物理实现。故而设计复杂产品就需要产品设计所涉及的所有学科的专业知识。下面简要给出产品设计面临的挑战。

（1）异质系统设计

越来越多的复杂异质系统装配体会通过三维方式（晶片级封装）互连，并由不断增加的软件所控制。设计这些异质系统就需要新的方式和方法来组建异质系统的子系统。同时，需要在不同的抽象水平来处理连接数字量/模拟量、硬件/软件、电气/机械等的界面。另一个重要问题是设计平台和再利用技术。假如没有开发出一套设计平台和再利用技术来满足更多产品特征的要求，从经济角度看，产品设计就是不可持续的。

（2）可制造性设计

可制造性设计旨在加快工艺的增长，提高工艺的成品合格率、鲁棒性和可靠性。为了能够达到这些目的，需要努力开发并实现随机和系统的产量损失估计技术。这样的估计技术可通过产量模型和基于工艺的设计流程来实现，以便在设计流程的早期就能对产品进行产量优化设计，从而减小高成本的往复优化过程。

（3）可靠性设计

可靠性设计旨在预测、优化和提前设计产品和工艺的可靠性。要达到这个目的，需要广泛的研究活动，如对材料特性、对多种负荷情况下材料的恶化和失效机理建立基本的理解，加速的可靠性鉴定试验，先进的故障分析，以及多物理的、多尺度的且能够预测失效发展过程的各种准确模拟模型。另外的问题有，日趋增加的软错误、变异性和后90nm技术的软失效机理。解决这些问题需要研究自修复电路和自调整结构。

嵌入式系统对纳米电子的成功将有重大影响。单靠卓越的硬件技术并不能保证产品的商业成功。众所周知，为了提高芯片的功率效率，人们花费了巨大的努力来把集成芯片后端堆栈的相对介电常数从2.3减小到2.0，即把其介电常数降低了约15%，但是这导致了严重的产量问题。然而，软件优化能以2~10的因子[5]提高功率效率和性能。两者对比，软件优化显然更好。显而易见，加工技术、材料、器件结构和设计技术需要同步变化，以便开发出软件主导的平台来满足未来应用的需要。

值得强调的是，集成遵循摩尔和超越摩尔产品的功能和市场前景强烈依赖于其嵌入软件的作用。目前有一种强烈的趋势，即越来越多的软件要具有更高

的功能多样性和更复杂的结构。据估计，今后在汽车产业的所有创新中有70%会涉及软件，且大部分的其他产业也呈现出类似的发展趋势。目前，对嵌入式软件的需要正不断增长，而如下需求也促进了人们对嵌入式软件的需要：附加异机种功能、实时性能、子系统分布、多系统与平台的再利用和长寿命期内的可靠性。因系统的能力正在成为衡量未来技术开发是否成功的一个关键标准，则迫切地需要把纳米电子技术与嵌入式系统和系统级设计集成在一起。硬件和软件协同设计的另一个触发因素则来自如下事实：设计任务数目及任务复杂性的显著增加已经导致所谓“设计沟壑”现象，即理论上应集成在系统中的零部件与实际上能够集成在其中的部件之间的差别，以及应该制造的产品与已设计的产品之间的差别。

23.4 经济

尽管半导体器件产业对人类生活、社会和世界经济存在有利影响，但是不同于其他产业，由于半导体器件产业特有的起伏，很难预测它的市场销售趋势。表23.1和表23.2列出了主要半导体器件应用市场的推动因素[8]。

从表中可以看到，半导体器件产业的总体前景是十分光明的。对集成电路的需求依旧会持续，而近几年内微机电系统市场呈现出非常积极的发展趋势。2005年，全球范围内微机电系统市场的销售额达到480亿美元，并有望在2008年增加到720亿美元，在2010年增加到950亿美元。并且，在过去5年间[9]，微机电系统销售额的年复合增长率约为15%。按目前人们公认的发展构想投入更多的努力来发展超摩尔技术和产品，则半导体产品的市场范围将进一步扩大，因此在今后半导体行业有望实现更可持续和更稳定的增长。下面给出对半导体行业的一些观察结果：

1）在2006年，90nm晶圆片的产量经历了一次快速增长，而现在65nm技术的快速增长已经开始出现。因此，对于数字设计而言，90nm技术的生命周期也可能会非常短。

2）用于开发工艺技术的经费在总研发经费中所占的份额已经从1996年的35.6%减少到2010年的19.6%。同时，在另一方面，在这段时间内，用于开发产品的经费在总研发经费所占的份额从55.4%增加到了73.3%。对于半导体器件产业至关重要的是，继续减小产品的特征尺寸和更加有效地使用资金，而这就需要适用于工艺研发的新型商业模型。

3）开发和推广工艺技术的成本将从180μm技术的2.78亿美元增加到32nm技术的15.92亿美元。

4）如果用于开发工艺的经费在总研发经费中的份额是20%，且总研发经费是产品收入的20%，则支持32nm技术的IC厂商的收入将为199亿美元。

表 23.1　全球半导体器件应用的年产量

应用 项目/年份	年产量/百万只		年均增长率（%）
	2005 年	2010 年	2005～2010 年
汽车	63.0	76.2	3.9
生物测定	35.0	1150.0	101.1
蓝牙	345.0	1500.0	34.2
DBA 收音机	2.4	62.5	91.6
硬盘驱动器（Hard Disk Drive，HDD）	385.0	891.0	18.3
数字摄像机	16.6	44.0	21.5
数字照相机	78.9	84.0	1.3
DVD 播放器	93.2	65.0	-7.0
DVD 录音机	23.8	109.4	35.7
全球定位系统（Global Positioning，GPS）	50.8	284.0	41.1
图形学	380.5	472.8	4.4
集成平板电视	19.6	131.0	46.2
存储器卡	294.5	945.0	26.3
移动电话	805.0	1536.0	13.8
近场通信	0.0	490.0	
PC 和服务器	207.9	355.0	11.3
PDA/手提电脑	15.1	23.5	9.2
RF-ID 标记（商店标签）	900.0	65000.0	135.4
RF-ID 标记（非商店标签）	490.0	1000.0	15.3
机器人	1.4	51.5	107.0
智能卡	3020.0	4100.0	6.3
TV 机顶盒	56.8	143.0	20.3
超宽带宽（Ultra Wide Band，UWB）	0.5	190.0	228.1
USB 闪存盘	93.3	410.0	34.5
计算机游戏操作台	53.1	64.6	4.0
Wi-Fi（无线保真技术）	129.0	528.0	32.6
WiMAX（无线城域网）	0.8	150.0	188.5
Zigbee 协议	3	750.0	201.7
FH 小计万台	7564	80607	60.5
无商店标签 RF-ID	6664	15607	18.6

表 23.2 全球半导体器件应用市场的年度总收入

项目 应用 年份	年度总收入/十亿美元		年均增长率（%）
	2005 年	2010 年	2005～2010 年
汽车	16.7	39.6	18.8
生物测定	0.2	3.3	77.0
蓝牙	1.2	3.6	24.6
DBA 收音机	0.1	1.3	79.4
硬盘驱动器（HDD）	3.4	5.6	10.5
数字摄像机	1.5	2.5	10.3
数字照相机	2.6	1.9	-6.4
DVD 播放器	1.4	0.7	-13.7
DVD 录音机	1.1	12.5	18.7
全球定位系统（GPS）	1.5	3.5	18.1
图形学	6.8	8.3	4.1
集成平板电视	2.1	8.0	30.7
存储器卡	7.1	20.2	23.3
移动电话	36.3	71.3	14.5
近场通信	0.0	1.0	
PC 和服务器	56.8	91.3	10.0
PDA/手提电脑	2.2	3.3	8.8
RF-ID 标记（商店标签）	0.1	1.0	52.8
RF-ID 标记（非商店标签）	1.0	1.0	0.40
机器人	1.3	14.6	62.2
智能卡	2.4	3.8	9.3
TV 机顶盒	3.8	8.1	16.4
超宽带宽（UWB）	0	1.2	199.3
USB 闪存盘	2.6	8.0	25.6
计算机游戏操作台	4.7	7.4	9.5
Wi-Fi（无线保真技术）	1.0	4.5	35.1
WiMAX（无线城域网）	0.1	2.3	101.1
Zigbee 协议	0.0	1.0	151.2
其他	34.8	51.8	8.3
WW IC TAM	192.8	372.6	14.1
市场覆盖率（%）	81.9	86.1	

23.5　总结

在过去的几十年里，微电子产业已经花费了巨大的努力来发展和推动摩尔定律，这不仅促使信息通信技术领域出现了许多突破和革新，也明显改变了人们的生活方式。这种趋势仍将持续，正如新摩尔定律和后摩尔定律计算机[1]技术领域所反映的那样。在这种情况下，不断增长的意识、研发努力和经济推动力会推动超摩尔技术的发展和应用，超越摩尔技术基于或源于硅技术，但又不只是简单遵循摩尔定律，超越摩尔技术能在电子器件中实现多种非数字功能。未来的商机和技术挑战将是摩尔定律和超越摩尔技术的集成，其中前者集成致力于数字功能，而后者则主要致力于通过异质系统集成而实现非数字功能（见图 23.1）。这种发展趋势伴随着如下技术挑战[7]：

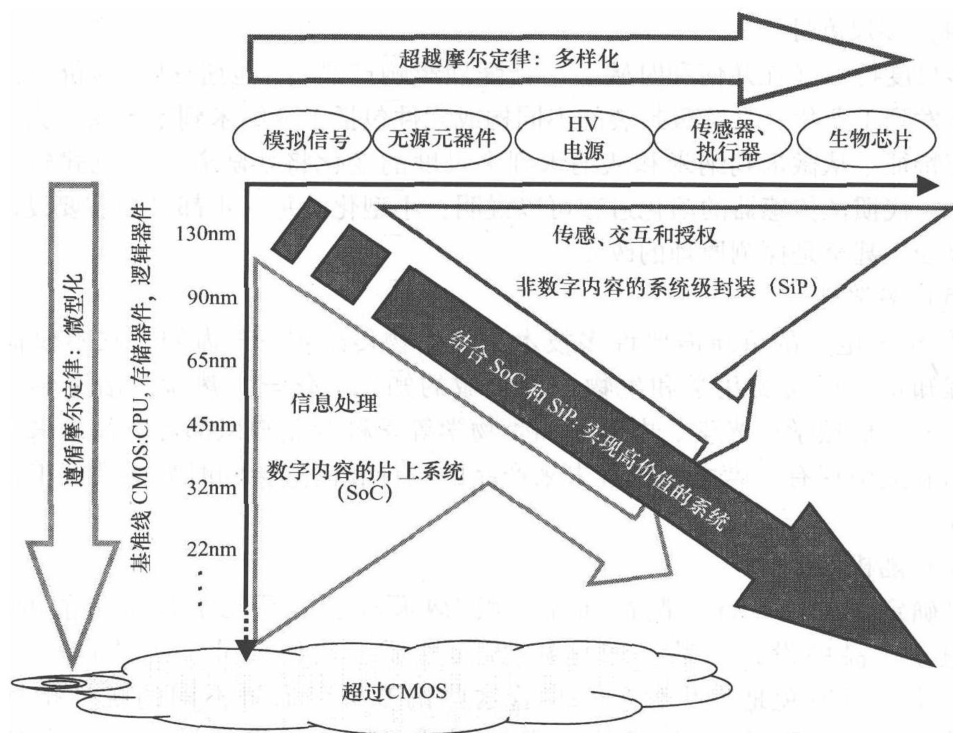


图 23.1　遵循摩尔定律和超越摩尔定律的集成

（1）异质集成水平增加

未来的微/纳米电子器件将由不同材料制造，尽管这些材料有不同的特性（热膨胀率、生物化学相互作用），它们必须能够共存。微/纳米电子器件的组成

元件需要通过满足各类环境约束的多种工艺来制备。其使用情景迥异也将导致对通信连接的异质集成要求，而这些通信连接又建立在各种不同的无线标准之上。最后，系统级封装的射频元件自身也需要实时优化至最佳的空中接口，以满足目标应用的要求。

（2）复杂度

大部分这些系统的设计和制造中，都嵌入了智能元件，使产品能对环境做出反应并向其用户提供相关的和人体工程方面的信息。系统需要处理大量的多种模式数据。当考虑使用环境和快速变化的用户行为时，用户界面必须处理复杂的和多变的环境。

（3）自主方案

系统中嵌入的大部分基本功能必须依据大功率要求设计，这种要求充分利用了大部分相关的能源。在许多应用中，能源通常是主要的瓶颈，并阻止工业和消费者自主化产品的市场扩大。

（4）多尺度性

多尺度特性（在几何和时域上）会强烈影响产品价值创造过程的价值链，从技术开发到工业化。系统级封装的不同构成元件包括了从纳米到毫米的、大小迥异的几何特征。从微米到纳米和从纳米到多尺度的变化将伴随着一种范式转变。的确，每一代惯性传感器的演化过程可以说明：小型化的每一步都可能需要设计、技术的改变，甚至是探测原理的改变。

（5）多学科

微/纳米电子的革新需要许多技术。以生物传感器 SiP 为例，它不仅需要电子工程知识，还需要化学和生物工程领域的知识。化学、热学、冶金学、物理学、电学、机械学、光学、电磁学和生物学等学科专业知识都可能在未来产品的设计和制造中享有一席之地，且未来产品的设计和制造会同时需要硬件工程和软件工程。

（6）随机性

以确定的性能设计、制造和加工微/纳米电子产品几乎是不可能的。微/纳米电子产品的设计参数，如材料/界面性质、几何尺寸、工艺窗口和加载强度，会不可避免地发生偏差，尽管这些偏差可以通过不同的统计指标和绝对数值来表示。随着 IC 技术快速发展到后 CMOS 技术领域，控制不同尺度的多元变异性变得至关重要，尤其是必须采用原子级的性能来满足微观或宏观要求时。

需要注意的是，上述所有这些特性之间存在固有的非线性相互作用，但是技术开发和对这些相互作用的本质理解之间尚存在巨大的差距。因而，需要通过集成方法来找出最优的方案，这会塑造接下来 20 年里的技术环境，并为科学界提供新的研究领域。

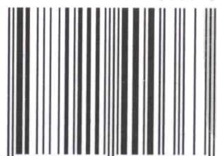
参考文献

1. Strategic Research Agenda of Eniac, European Technology Platform of Nanoelectronics, Eniac, 2006.
2. Zhang GQ, Van Driel W and Fan XJ, Mechanics of Microelectronics Series: Solid Mechanics and Its Applications, Vol. 141, Springer, Dordrecht, 2006.
3. Zhang GQ, Begeer R and Hartman RA, Strategic Research Agenda of Point-One, 2007.
4. Strategic Research Agenda of EPoSS, European Technology Platform of Smart System Integration.
5. Towards and Beyond 2015: Technology, Devices, Circuits and Systems, Medea + Scientific Committee, 2006.
6. International Technology Roadmap of Semiconductors.
7. STW SmartSiP Program Definition, 2006.
8. Various/Future Horizons, 2006.
9. Global MEMS/Microsystems Markets and Opportunities, SEMI, 2006.

国际视野　科技前沿

国际信息工程先进技术译丛

《纳米封装 —— 纳米技术与电子封装》
《内容分发网络》
《全面的功能验证：完整的工业流程》
《无线Mesh网络架构与协议》
《UMTS蜂窝系统的QoS与QoE管理》
《半导体制造与过程控制基础》
《WCDWA原理与开发设计》
《下一代移动系统：3G/B3G》
《IMS:IP多媒体概念和服务》（原书第2版）
《下一代无线系统与网络》
《深入浅出UMTS无线网络建模、规划与自动优化：理论与实践》
《HSDPA/HSUPA技术与系统设计——第三代移动通信系统宽带无线接入》
《无线传感器及元器件：网络、设计与应用》
《印制电路板——设计、制造、装配与测试》
《IPTV与网络视频：拓展广播电视的应用范围》
《多电压CMOS电路设计》
《微电子技术原理、设计与应用》
《蜂窝网络高级规划与优化2G/2.5G/3G/…向4G的演进》
《基于蜂窝系统的IMS——融合电信领域的VoIP演进》
《无线网络中的合作原理与应用》
《电生理学方法与仪器入门》
《移动电视：DVB-H、DMB、3G系统和富媒体应用》
《环境网络：支持下一代无线业务的多域协同网络》
《基于射频工程的UMTS空中接口设计与网络运行》
《未来UMTS的体系结构与业务平台：全IP的3G CDMA网络》
《UMTS-HSDPA系统的TCP性能》
《宽带无线通信中的空时编码》
《数字图像处理》（原书第4版）
《基于4G系统的移动服务技术》
《吉规模集成电路互连工艺及设计》
《高性能微处理器电路设计》

ISBN 978-7-111-40036-3


上架指导　工业技术／半导体制造

ISBN 978-7-111-40036-3　定价：99.00元